



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE BRONCE
CONTAMINADO CON CLORUROS, CON
PARALOID B72 Y ADICIONES DE PEREZONA.**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

ALAN DAVID ZÚÑIGA CRUZ



Ciudad Universitaria, CDMX.

2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

VOCAL: Profesor: M en I Paola Roncagliolo Barrera

SECRETARIO: Profesor: Dra. Araceli Espinoza Vázquez

1er. SUPLENTE: Profesor: M. en I. José Fernando Flores Álvarez

2° SUPLENTE: Profesor: M. en I. Armando Garnica Rodríguez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CORROSIÓN

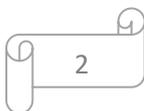
EDIFICIO D

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA: DRA. ARACELI ESPINOZA VÁZQUEZ

SUSTENTANTE: ALAN DAVID ZÚÑIGA CRUZ



Agradecimientos

Se agradece al Proyecto CONACyT de Ciencias Básicas No. 239938 por los recursos obtenidos para el desarrollo de este proyecto de investigación.

Índice

Agradecimientos.....	3
Índice.....	4
Índice de Figuras y Tablas.....	7
Introducción.....	11
Hipótesis.....	12
Objetivos.....	12

Capítulo 1:

“Marco Teórico”

1.1 Cobres.....	14
1.1.1 Bronces.....	14
1.2 Corrosión.....	15
1.3 Problemas de corrosión en los bronce para esculturas.....	16
1.4 Paraloid B-72.....	17
1.5 Inhibidores	18
1.5.1 Inhibidores que siguen un proceso de adsorción.....	19
1.6 Perezona.....	20
1.7 Técnicas para evaluar recubrimientos.....	21
1.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	21
1.7.1.1 Diagrama de Nyquist.....	26
1.7.1.2 Diagrama de Bode.....	28
1.7.1.3 Circuitos equivalentes para sistemas en corrosión.....	30
1.7.2 Espectroscopia de infrarrojo.....	35

1.8 Espectrometría de Plasma Inducido.....	39
--	----

Capítulo 2:

“Metodología y Condiciones”

2.1 Desarrollo experimental.....	42
2.2 Datos de la moneda según fabricante.....	43

Capítulo 3:

“Resultados y Análisis”

3.1 Espectrometría de Plasma Inducido	45
3.2 Análisis químico mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDS)...	45
3.3 Evaluación electroquímica de las diferentes concentraciones de la perezona con paraloid como recubrimiento inmerso en 3% de NaCl para el Bronce C844.....	47
3.4 Evaluación electroquímica del paraloid a distintos tiempos de inmersión continua para el bronce C844.....	50
3.5 Evaluación electroquímica del paraloid como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl y una contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844.....	54
3.6 Comparación de la evaluación electroquímica del paraloid como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl, con y sin contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844.....	55

3.7 Evaluación electroquímica del paraloid y una adición de perezona de 200 mg/m ² como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl y una contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844.....	58
3.8 Comparación de la evaluación electroquímica del paraloid y el paraloid con adición de perezona (200 mg/m ²) como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl y con contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844.....	61
3.9 Microscopia de Infrarrojo.....	73

Capítulo 4:

“Conclusiones”

Conclusiones.....	76
Fuentes de consulta.....	77
Anexo.....	83

Índice de Figuras y Tablas

Figura 1.3.2. Corrosión por cloruros.[10].....	17
Figura 1.3.1. Caldero de bronce del yacimiento de Salmis.[8]	17
Figura 1.4.1- Estructura química del Paraloid B-72.[15].....	18
Figura 1.6.1. Estructura de química de la perezona. [21].....	20
Figura 1.7.1.1.- Representación del vector Impedancia en el plano complejo.[17].....	24
Figura 1.7.1.2. Señal de voltaje sinusoidal.[17]	25
Figura 1.7.1.1.1. Representación del diagrama de Nyquist.[17]	26
Figura 1.7.1.1.2. Representación en plano complejo de la impedancia	27
Figura 1.7.1.1.3. Representación en el plano complejo de la impedancia de un electrodo de acero inoxidable 316 en un electrolito $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ a 65 °C. [17].....	28
Figura 1.7.1.2.1. Diagrama de Bode $ Z $ vs f correspondiente a la impedancia de circuito serio-paralelo a diferentes frecuencias.	29
Figura 1.7.1.2.2. Diagrama de Bode de ángulo de fase (Θ) vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serio-paralelo a diferentes frecuencias.....	29
Figura 1.7.1.3.1. Circuito equivalente	30
Figura 1.7.1.3.2. Circuito equivalente.[17].....	31
Figura 1.7.1.3.3. Espectro de EIE (representación de Nyquist) que muestra la presencia de dos semicírculos.[17].....	31
Figura 1.7.1.3.4. Espectro de EIE (representación de Bode, $ Z $ vs f) correspondiente a los datos de la figura 1.7.1.3.3.[17]	32
Figura 1.7.1.3.5. Espectro de EIE (representación de Bode, f vs f) correspondiente a los datos de las figuras 1.7.1.3.3 y 1.7.1.3.4.[17]	32
Figura 1.7.1.3.6. Algunos circuitos eléctricos equivalentes que permiten describir los datos de las figuras 1.7.1.3.3, 1.7.1.3.4 y 1.7.1.3.5.[17]	33
Figura 1.7.1.4.1. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión.[17].....	34
Figura 1.7.2.1 Vibraciones moleculares.[16]	35
Tabla 1.7.2.1. Frecuencias características de grupos orgánicos poliatómicos.[16]	37

Tabla 2.1.1 Cantidad de perezona agregada según muestra.....	42
Tabla 2.2.1 Composición nominal del bronce adquirido para la evaluación electroquímica.[27]	43
Tabla 3.1.1. Análisis químico del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM.	45
Figura 3.2.1 Microscopia del Bronce C844 pulido.....	46
Tabla 3.2.1 Análisis químico del Bronce C844 pulido.	46
Figura 3.3.1. Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones del inhibidor con recubrimiento para el bronce C844 inmerso en cloruros.	47
Figura 3.3.2. Diagrama de Bode de las concentraciones 20 y 200 mg/m² con recubrimiento para el bronce C844 inmerso en cloruros.	48
Figura 3.3.3. Diagrama de Nyquist de las concentraciones 20 y 200 mg/m² con recubrimiento para el bronce C844 inmerso en cloruros.	49
Figura 3.3.4. Circuitos eléctricos equivalentes usados en el ajuste con y sin inhibidor/Paraloid B72.....	50
Figura 3.4.1. Diagrama de Nyquist de paraloid a distintos tiempos de inmersión continua para el bronce C844.	51
Figura 3.4.2. Diagrama de Nyquist de paraloid a de 0 hasta 209 horas con inmersión continua para el bronce C844 inmerso en una solución acuosa con 3% cloruro de sodio.	52
Figura 3.4.3. Diagrama de Nyquist de paraloid a de 209 hasta 426 horas con inmersión continua para el bronce C844.	53
Figura 3.4.4. Diagrama de Bode de paraloid a distintos tiempos de inmersión continua para el bronce C844.	54
Figura 3.5.1 Diagrama de Bode del recubrimiento desde 0 hasta 426 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	55
Figura 3.6.1 Diagrama de Bode sin y con contaminación de cloruros a 0 horas de la inmersión.....	56
Figura 3.6.2 Diagrama de Bode sin y con contaminación de cloruros a 209 horas de la inmersión.....	57
Figura 3.6.3 Diagrama de Bode sin y con contaminación de cloruros a 426 horas de la inmersión.....	58
Figura 3.7.1. Diagrama de Bode de perezona (200 mg/m²) + recubrimiento desde 0 hasta 426 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	59

Figura 3.7.2. Diagrama de Nyquist de perezona (200 mg/m²) + recubrimiento desde 0 hasta 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.....	60
Figura 3.7.3. Diagrama de Nyquist sin perezona desde 0 hasta 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.....	61
Figura 3.8.1. Diagrama de Nyquist sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 0 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	62
Figura 3.8.2. Diagrama de Nyquist sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	63
Figura 3.8.3. Diagrama de Nyquist sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 381 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	63
Figura 3.8.4. Diagrama de Bode sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 0 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	64
Figura 3.8.5. Diagrama de Bode sin inhibidor a 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	64
Figura 3.8.6. Diagrama de Bode sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 381 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.	65
Figura 3.8.8 Recubrimiento del paraloid más la concentración de perezona (200 mg/m²) con la contaminación de cloruros después de las 426 horas inmersión.	66
Figura 3.8.7 Recubrimiento del paraloid con la contaminación de cloruros después de las 426 horas inmersión.....	66
Tabla 3.8.1 Parámetros electroquímicos del paraloid, paraloid contaminado con cloruros y con adición de perezona con presencia de contaminación cloruros para el bronce C844.....	67
Figura 3.8.10. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid.	69
Figura 3.8.11. Variación de la resistencia a la transferencia de carga y resistencia de poros con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid y la contaminación de cloruros.	70
Figura 3.8.12. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid y la contaminación de cloruros.	71

Figura 3.8.13. Variación de la resistencia a la transferencia de carga y resistencia de poros con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid + perezona (200 mg/m²) y la contaminación de cloruros..... 72

Figura 3.8.14. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid + perezona (200 mg/m²) y la contaminación de cloruros. 72

Figura 3.8.15. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 del paraloid, con y sin inhibidor en la contaminación de cloruros con paraloid. 73

Figura 3.9.1. Espectro de infrarrojo de la superficie del bronce C844 con paraloid sin y con 200 mg/m² de perezona como inhibidor de corrosión. . 74

Introducción

La conservación del patrimonio no supone simplemente la permanencia de la materia de los bienes que lo integran, sino que debe conllevar ante todo la preservación de un conjunto de valores que son los que en último caso justifican su trascendencia, pues mientras que unos tienen soporte directo en su propia realidad física otros, como los históricos, simbólicos o afectivos, son en mayor o menor medida inmateriales, pero no por ello resultan menos importantes a la hora de su consideración como bienes de la colectividad.

Esta concepción de la conservación lleva inevitablemente a la necesidad de la investigación sobre el patrimonio desde una perspectiva interdisciplinar, que no supone sólo la intervención de distintos profesionales con puntos de vista diferentes y con aplicaciones metodológicas diversas, sino sobre todo de una concepción global unitaria y convergente hacia ese objetivo común de identificar los valores inherentes y buscar los medios para su preservación. [1]

Actualmente uno de los problemas más graves causados por la contaminación ambiental, es la corrosión de los materiales. Las estructuras metálicas (en especial el bronce con valor histórico y cultural) expuestas a la atmósfera como: monumentos, puentes, construcciones, etcétera, se deterioran debido a la corrosión atmosférica. El grado de deterioro de los materiales se relaciona directamente con el tipo de atmósfera al que se encuentra expuesto el metal, los factores climáticos y los contaminantes presentes; estos factores determinan el tipo de productos de corrosión que se forman en la superficie de los metales.

Los objetos de bronce suelen ser empleados con barnices de tipo acrílico para protegerlos. Recientemente, se ha propuesto el uso de diferentes recubrimientos como el paraloid e Inralac para la protección de este material.

Hipótesis

El recubrimiento con presencia de la perezona tiene actividad inhibidora de la corrosión en presencia de un contaminante de cloruros para el bronce C844, con eficiencia mayor que con el paraloid.

Objetivos

- Determinar el efecto de la perezona como inhibidor de corrosión para el bronce con recubrimiento (paraloid) en medio acuoso mediante técnicas electroquímicas para determinar la capacidad inhibidora de la perezona.
- Determinar el efecto de la perezona cuando existe una contaminación de cloruros en la interfase metal recubrimiento provocada por una mala limpieza con técnicas electroquímicas.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1 Cobres

El cobre y sus aleaciones constituyen uno de los principales grupos de metales comerciales. Son ampliamente utilizados debido a sus excelentes conductividades eléctricas y térmicas, resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación, buen esfuerzo y resistencia a la fatiga. Generalmente son no magnéticos. Y muchos cobres y sus aleaciones pueden soldarse mediante diversos métodos de gas, arco y resistencia [2-6]. Para piezas decorativas, aleaciones estándar que tienen colores específicos están fácilmente disponibles. Las aleaciones de cobre se pueden pulir a casi cualquier textura deseada y lustre, realce, brillo. Pueden ser chapados, recubiertos con sustancias orgánicas o coloreados químicamente para ampliar aún más la variedad de productos disponibles acabados.

El cobre puro se usa ampliamente para cables e hilos, contactos eléctricos y una amplia variedad de otras piezas que se requieren para pasar corriente eléctrica [6]. Los cobres, ciertos latones, bronce y cuproníquel se usan ampliamente para radiadores de automóviles, intercambiadores de calor, sistemas de calefacción del hogar, paneles para absorber energía solar y otras aplicaciones que requieren una conducción rápida de calor a través o a lo largo de una sección de metal. Debido a su excelente capacidad para resistir la corrosión, cobre, latón, algunos bronce y cuproníquel se usan para tuberías, válvulas y accesorios en sistemas que transportan agua potable, agua de proceso u otros fluidos acuosos [7].

1.1.1 Bronces

Originalmente es un término para aleaciones de cobre que tienen estaño como único elemento aleante. En el uso moderno, el término bronce rara vez se usa solo, y los términos bronce fosforoso o bronce de estaño se utilizan para indicar aleaciones cobre-estaño. De hecho, el término bronce, junto con un adjetivo modificador adecuado, se ha extendido para aplicarse a cualquiera de una gran variedad de aleaciones de cobre [8].

Es un metal que cuenta con una gran ductilidad y ofrece pocas dificultades para ser trabajado. El bronce es uno de los principales materiales utilizados en la elaboración de armas, y piezas que requieren gran resistencia. La característica principal de estos diferentes tipos de aleaciones de bronce son sus propiedades, es decir, la dureza, resistencia a la tracción, etc. Así cada elemento que está presente en la aleación juega un papel importante por ejemplo cuando se encuentra presente el estaño en un 10% como en el SAE 64, SAE 62 y el SAE 65. Los aceros muy resistentes a los agentes corrosivos, al añadir aluminio disminuye la resistencia a la corrosión, pero se incrementa la resistencia mecánica como en el bronce C844 o Estándar, SAE 660 y el SAE 40.

Generalmente se ataca con solución alcohólica de FeCl_3 (5 gr. FeCl_3 , 95 cc alcohol industrial, 2 cc HCl concentrado).

1.2 Corrosión

Es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente a la transformación indeseable de un metal como consecuencia del medio que lo rodea [9].

Existen diferentes tipos de corrosión, que generalmente están relacionadas entre sí. Aunque en ciertas condiciones es posible observar un solo tipo de corrosión. Aquí se muestra una clasificación de los diferentes tipos, con base en el mecanismo:

- Corrosión uniforme: ataque o reacción de corrosión que ocurre por igual en toda la superficie, causando una pérdida general del metal.
- Corrosión intergranular: la corrosión se extiende a lo largo de los bordes del grano de la estructura metálica.
- Corrosión microbiológica: muy común en situaciones de anoxia; las acciones del metabolismo del microorganismo alteran las condiciones del medio donde se producen las reacciones anódicas y catódicas.

- Corrosión localizada: se produce de forma puntual sobre la superficie propagándose hacia el interior del metal.
- Corrosión por composición: resultado de la diferencia de potencial entre dos piezas metálicas o dos fases microestructurales de la misma pieza, la cual genera diferentes velocidades de corrosión.
- Corrosión por concentración o aireación diferencial: producida cuando diferentes secciones de la misma pieza son sometidas a distintas concentraciones iónicas del medio.
- Corrosión bajo tensión: tiene lugar cuando se produce corrosión y tensión mecánica a la vez sobre la pieza.

Estos procesos de corrosión serán específicos y distintos para cada tipo de metal siendo complejos y diversos los factores que interacciona sobre el objeto. Para poder conocer mejor estos procesos será necesaria la aplicación de estudios experimentales controlados en el laboratorio, simulando determinadas condiciones durante un tiempo establecido. El uso de inhibidores y la observación de sus defectos bajo simulación acelerada de los factores de corrosión será un punto que destacar del trabajo [10].

Se ha encontrado en la literatura que para la protección de piezas metálicas en el ámbito del patrimonio cultural e histórico se ha utilizado un recubrimiento como es el paraloid B72.

1.3 Problemas de corrosión en los bronce para esculturas

A pesar de que el bronce que contiene principalmente cobre es un metal relativamente noble, puede sufrir corrosión severa en ambientes que contienen oxígeno (figura 1.3.1 y 1.3.2). Dado que esta aleación no es estable en electrolitos

con oxígeno, su mejora sustancial en su pasividad puede ser lograda mediante el uso de inhibidores de corrosión [11].



Figura 1.3.1. Caldero de bronce del yacimiento de Salmis.[8]



Figura 1.3.2. Corrosión por cloruros.[10]

1.4 Paraloid B72

El Paraloid (figura 1.4.1) es una resina acrílica (un copolímero de los monómeros de metacrilato de etilo y de acrilato de metilo) que es utilizada en la restauración, ya sea en el ámbito educativo o en el laboral. Por sí sola o mezclada con pigmentos, se suele emplear en restauración como adhesivo, barniz, aglutinante en la reintegración y como consolidante de gran estabilidad [12]. Es una resina muy estable, aunque sus largas cadenas se deterioran con rapidez si son expuestas a la radiación ultravioleta.

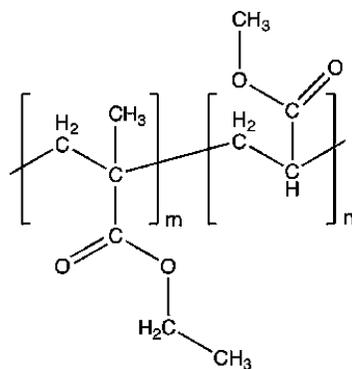


Figura 1.4.1- Estructura química del Paraloid B-72.[15]

Este polímero acrílico puede ser encontrado con diferentes letras y numeraciones referentes a su composición.

Propiedades físicas y químicas del Paraloid B72

Tiene peso molecular de 11,397 UMA, temperatura de transición vítrea de 40°C, índice de refracción de 1,487, y viscosidad a 25°C en disolución al 40% en acetona= 200, en tolueno= 590. Según el número que tenga puede ser también una emulsión acrílica diluida en agua o en alcohol polivinílico acuoso. Se disuelve en xileno, acetona, tolueno y alcohol isopropílico, es ligeramente soluble en etanol. Sus principales ventajas son: es el más estable de los metacrilatos, elástico, resistente a la oxidación, a la luz, al hidrólisis, al calor moderado, transparente, gran resistencia mecánica y reversibilidad; no son conductoras de electricidad y tienden a acumular polvo [15].

1.5 Inhibidores de corrosión

Un inhibidor es una sustancia que, cuando se adiciona en pequeñas concentraciones a un ambiente, disminuye la velocidad de corrosión [16]. La mayoría de los inhibidores han sido desarrollados por experimentación empírica, y muchos de ellos son de naturaleza patentada y por lo tanto su composición no se

revela. La inhibición no se comprende completamente debido a estas razones, pero es posible clasificarlos según su mecanismo y composición.

1.5.1 Inhibidores que siguen un proceso de adsorción

En general, estos son compuestos orgánicos que adsorben en la superficie del metal y suprimen las reacciones de disolución y reducción de metales. En muchos casos, parece que los inhibidores de adsorción afectan tanto los procesos catódicos como los anódicos. Típico de esta clase de inhibidores son las aminas orgánicas[17].

Los más estudiados han sido el benzotriazol (BTA) y el 5-amino2-mercapto-1,2,4-tiadiazol (AMT). Dugdale y Cotton (1963) fueron pioneros en su investigación y aplicación al trabajo, en 1963 cuando se propuso su uso para el tratamiento del llamado “cáncer del bronce”. Esta investigación fue la primera en demostrar que el BTA forma un complejo polimérico con el cobre que actúa como una barrera hacia la corrosión y que, a su vez, el film que se forma es muy fino y resistente químicamente. También expuso que el BTA protegía al cobre de ambientes acuosos y gaseosos contaminados con dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y niebla salina[18].

A través de un estudio realizado por el Instituto de Patrimonio Histórico Español en 2008, se compararon los distintos polímeros acrílicos más empleados. Se concluyó que el más adecuado para la mayoría de los tratamientos era el Paraloid B-72. Bajo el ámbito del proyecto europeo PROMET, Argyropoulos, V., et al. (2007) realizaron una encuesta a los museos de la cuenca mediterránea y Europa, en la que se preguntaba el producto empleado como protección para sus piezas metálicas de aleación de cobre, recolectando un total de 54 respuestas. Las estadísticas de este estudio ofrecieron la conclusión de que la película protectora más popular entre los museos, tanto europeos como mediterráneos, era el Paraloid B-72 [18].

En general en la conservación la inhibición se considera como una aplicación de un recubrimiento de protección que consta de una capa de inhibidor (generalmente en bronce benzotriazol) combinada con una capa externa de resinas acrílicas (ej, Paraloid B-72) y/o cera microcristalina) [18].

Dentro del grupo de trabajo de corrosión se han evaluado compuestos orgánicos de origen natural empleados como inhibidores de corrosión en aceros para tuberías principalmente. Uno de ellos fue la perezona que alcanzó eficiencias de inhibición arriba del 90% a bajas concentraciones [19].

1.6 Perezona

La perezona es una sustancia natural, también conocida como ácido pipitzahoico [20], que se extrae de una planta cuyo nombre científico es “*Acourtia thurberi*”, que pertenece a la familia de los girasoles, que se encuentran en estados del norte de México como Sonora y Chihuahua. En su estructura química (Figura 1.6.1) se encuentran dos grupos alquilo e hidroxilo, por los cuales se cree que pueda adsorberse en la superficie metálica e impedir el paso de electrones [21].

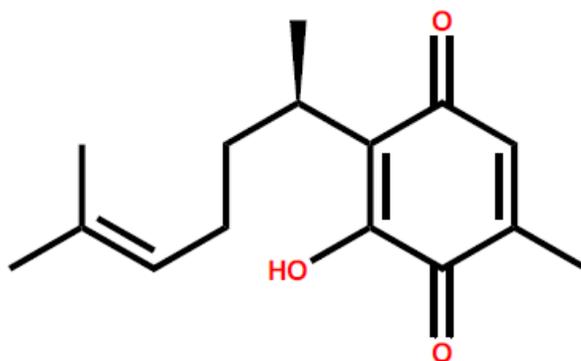


Figura 1.6.1. Estructura de química de la perezona. [21]

En los últimos años, el uso de técnicas electroquímicas para evaluar los inhibidores de corrosión para el bronce es de suma importancia. Dentro de los cuales destacan

la Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) como herramienta fundamental para la caracterización electroquímica en la efectividad del compuesto orgánico.

1.7 Técnicas electroquímicas para evaluar recubrimientos

1.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) es una técnica electroquímica en la cual se le aplica una señal de corriente alterna al sistema, y se analiza la respuesta de éste frente a esta perturbación, normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje (potencial) y se mide una corriente [22-24]. La perturbación obtenida es tan rápida por lo que no influye en los fenómenos de transporte de materia. Esta técnica es muy utilizada debido a que proporciona buenos resultados en cuanto a la caracterización superficial de los metales, es decir, mediante el uso de esta técnica es posible obtener información acerca de las propiedades del sistema tales como difusión, mecanismos de corrosión y la formación de productos y películas de corrosión. En el mecanismo de la corrosión, en un circuito eléctrico sencillo la resistencia R se encuentra relacionada con la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de los productos de corrosión; R_{tc} , es la resistencia de transferencia de carga (resistencia a la transferencia de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión.

La EIE permite estudiar el comportamiento de la interfase metal solución, ofreciendo una visión más completa de los fenómenos corrosivos que se llevan a cabo en el sistema, y consiste en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (electrodo de trabajo o metal sujeto a corrosión), obteniendo una respuesta electroquímica que permite el estudio de la cinética de los procesos de electrodo y fenómenos de transferencia de masa (difusión). Una importante ventaja

es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no presentan una perturbación significativa del material en el que se harán mediciones [23]. Para llevar a cabo una medición puede emplearse un voltaje de +10mV y un intervalo de frecuencia de 0.01Hz a 10KHz.

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancia. El método más preciso para medir impedancia es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La impedancia es un término usado para describir en la corriente alterna el equivalente a una resistencia en la corriente directa. Para la corriente directa la relación entre el voltaje y la corriente está dada por la ley de Ohm.

$$V = RI \quad (1)$$

Donde V es el voltaje en Volts, el cual pasa a través de una resistencia R, dada en Ohm y la corriente I está dada en Amperes. Cuando se estudian señales de corriente alterna se expresan de la siguiente manera:

$$V = IZ \quad (2)$$

Donde Z es la impedancia del circuito, con unidades de Ohm. La diferencia entre la impedancia y la resistencia es que la impedancia de un circuito puede depender de la frecuencia (Freq) de una señal aplicada, dada en Hertz siendo el número de ciclos por segundo (s^{-1}).

La admitancia (Y) de un circuito es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y, por otra parte, los equipos usados en estudios de EIE miden en realidad la admitancia, de igual

manera, de igual manera, la conductancia es el recíproco de la resistencia, así se obtiene:

$$Y = I \frac{1}{Z} = \frac{1}{V} \quad (3)$$

La impedancia es un número complejo, pero no un fasor, no varía con el tiempo y su representación en el plano complejo permanece estacionaria (el factor $e^{j\omega t}$, implícito en un fasor y causante de la rotación en un sentido contrario al de las manecillas del reloj, se suprime cuando toma dicha razón. Esta relación, junto con el ángulo de fase θ , definen totalmente al factor de impedancia.

$$\frac{V_0}{I_0} = \frac{\text{fasor - voltaje}}{\text{fasor - corriente}} = |Z| = \text{Módulo de impedancia} \quad (4)$$

Cada par de valores de $|Z|$ y θ , determina el valor de impedancia en coordenadas polares (figura 1.7.1.1). En el plano se representa mediante el número complejo $Z = Z' + jZ''$ (coordenadas cartesianas), teniendo en cuenta que [24]:

$$Z'' = |Z| \cos \theta \quad (\text{componente real}) \quad Z' = |Z| \sin \theta \quad (\text{componente imaginaria})$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z'}{Z''}\right) \quad (5)$$

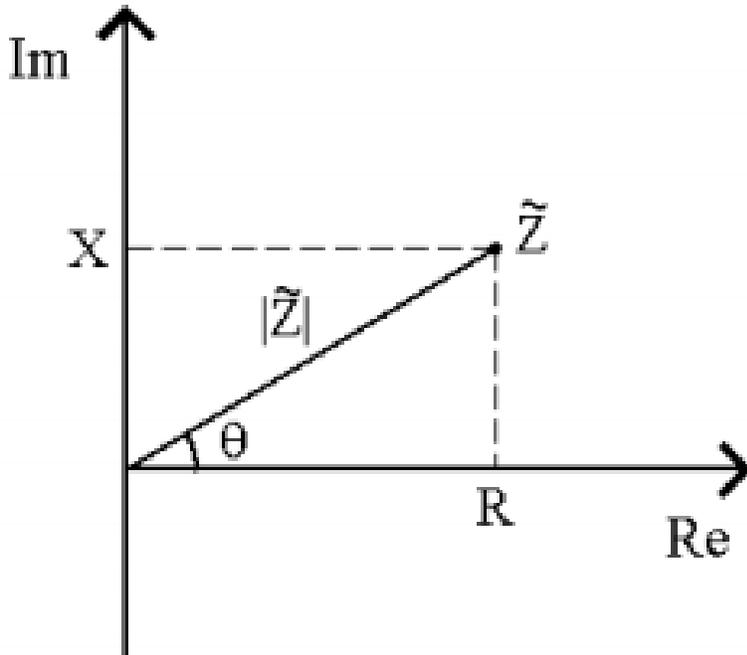


Figura 1.7.1.1.- Representación del vector Impedancia en el plano complejo.[17]

Cuando se aplica una señal de corriente alterna a un sistema de corrosión muy sencillo el resultado es un comportamiento más complejo que el de una resistencia. También está presente la capacitancia de la doble capa C_{dl} , la cual separa o encierra las cargas dentro o sobre la superficie, y se presenta en todos los sistemas de corrosión. De igual manera se tiene la resistencia de la solución R_s .

Con la combinación de estos tres elementos se presenta un circuito equivalente simple. Los circuitos equivalentes son la combinación de elementos eléctricos, tales como resistores y capacitores, los cuales se dan por la misma señal de respuesta para señales eléctricas como la corrosión de los metales.

La respuesta en corriente alterna cuando se tiene un potencial de entrada es una señal sinusoidal y generalmente se aplica una señal de voltaje a una frecuencia y un tiempo determinado como se muestra en la figura 1.7.1.2.

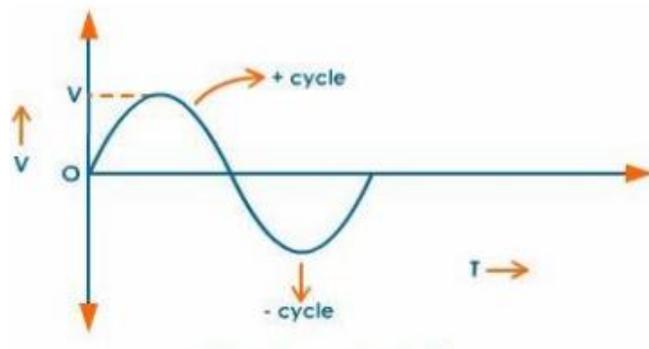


Figura 1.7.1.2. Señal de voltaje sinusoidal.[17]

La resistencia a la transferencia de carga R_{tc} , determina la velocidad de reacción de la corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En un sistema de activación, R_{tc} es la magnitud medida como resistencia de polarización, R_p , con las técnicas de corriente continua y puede utilizarse en la ecuación de Stern y Geary para estimar la i_{corr} .

Al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: adsorción, difusión, transferencia, etc., tal como sucede en corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia, desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo para desarrollarse antes de la inmersión de la polaridad de la señal de corriente alterna. La obtención de los diagramas de impedancia, en el más amplio dominio de frecuencias, constituye un examen analítico de los diversos procesos que de otra manera intervienen y se manifiestan global y simultáneamente en una sollicitación por corriente continua del sistema estudiado.

Las representaciones más usuales de frecuencia de un sistema lineal son:

- 1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por $-1(-Z'')$, frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

- 2) Diagrama de Bode, donde se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (Θ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtienen de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

1.7.1.1 Diagrama de Nyquist

En el diagrama de Nyquist el eje horizontal representa a la parte real de la impedancia del electrodo, es decir, su componente resistivo y en el eje de las ordenas el componente imaginario o reactancia capacitiva (Figura 1.7.1.1.1). A frecuencias elevadas, del orden de 10 KHz o mayores, el condensador conduce tan fácilmente que cortocircuita de la R_{tc} y permanece solo el efecto de la resistencia de la solución y de las capas superficiales R_e , valor que corresponde intersección izquierda del semicírculo con el eje de las abscisas. Cuando la frecuencia decrece, el condensador conduce cada vez menos, pues la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a $\omega = 2\pi f$, hasta que a bajas frecuencias o en corriente continua (frecuencia cero) el condensador deja de conducir y la impedancia se iguala a la suma $R_e + R_{tc}$, marcada por la intersección derecha del semicírculo con el eje real.

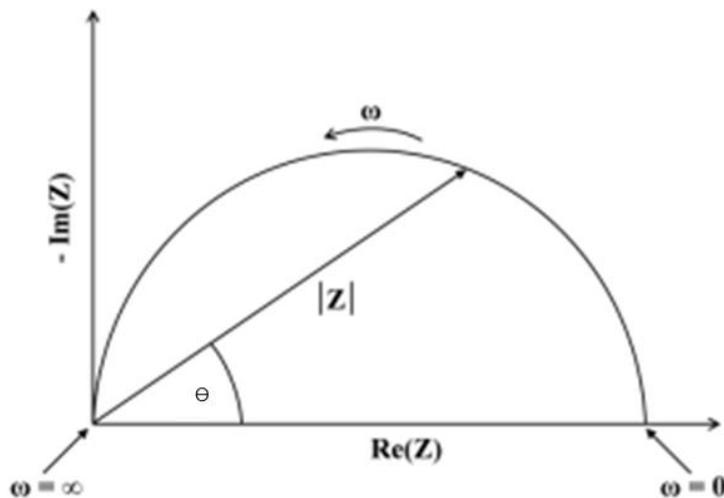


Figura 1.7.1.1.1. Representación del diagrama de Nyquist.[17]

Un gráfico de Z'' contra Z' que tiene la forma esquematizada mostrada en la figura 1.7.1.1.2, aparece tanto la región controlada por transferencia de carga (semicírculo) como la región controlada por difusión (lineal, de pendiente unitaria). En este caso R_{tc} puede ser calculada, extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo hasta la intersección con el eje Z' .

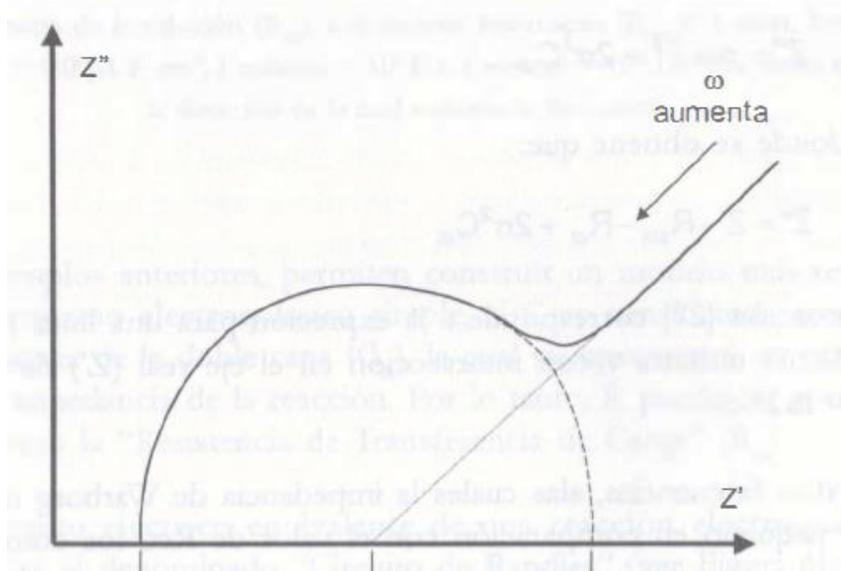


Figura 1.7.1.1.2. Representación en plano complejo de la impedancia.[17]

Sin embargo, en un sistema real, dentro de un rango realista de frecuencias (por ejemplo 0.01 Hz a 10^4 Hz), puede mostrar solo la región controlada por transferencia de carga o la región controlada por difusión. Esto puede ser observado en la figura 1.7.1.1.3 que muestra la impedancia obtenida para un electrodo de acero inoxidable (316) inmerso en un electrolito de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ a 65°C . En la figura 1.7.1.1.3 puede observarse claramente la parte lineal correspondiente al control por difusión (pendiente unitaria), no así el semicírculo a altas frecuencias.

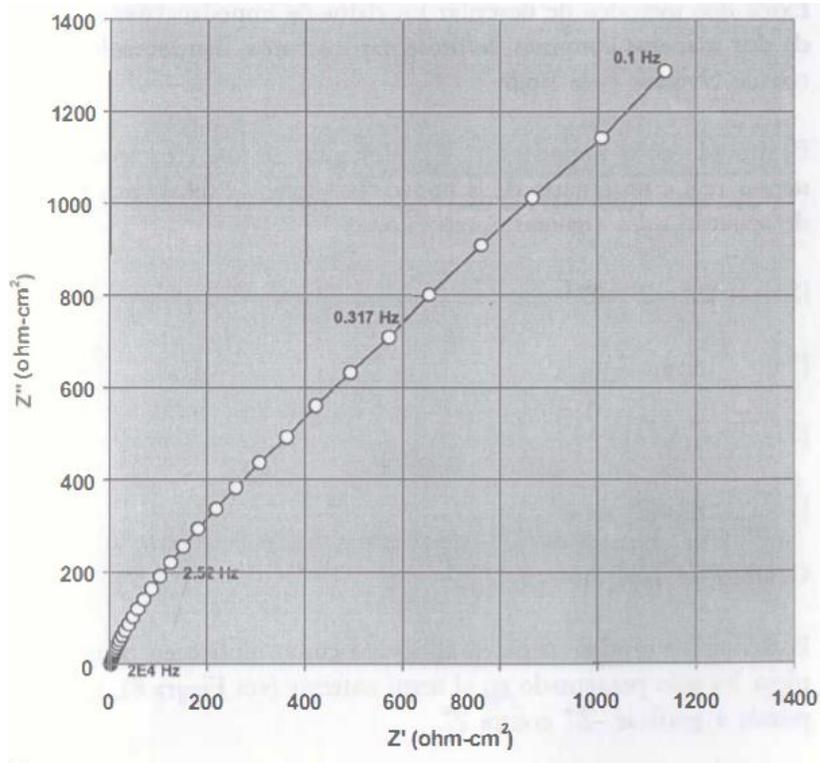


Figura 1.7.1.1.3. Representación en el plano complejo de la impedancia de un electrodo de acero inoxidable 316 en un electrolito $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ a $65\text{ }^\circ\text{C}$. [17]

1.7.1.2 Diagramas de Bode

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diferentes variantes.

Los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- b) Angulo de fase (Θ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIE, ya que las frecuencias se identifican claramente, esto representado en las figuras 1.7.1.2.1 y 1.7.1.2.2.

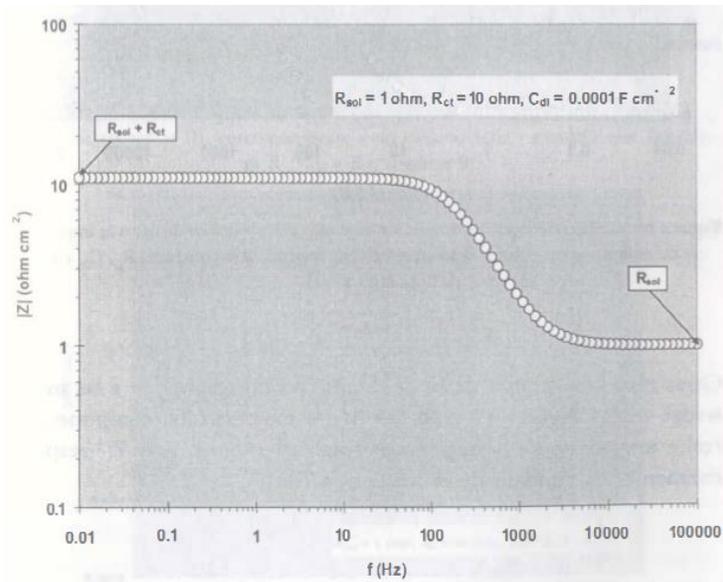


Figura 1.7.1.2.1. Diagrama de Bode $|Z|$ vs f correspondiente a la impedancia de circuito serio-paralelo a diferentes frecuencias. [17]

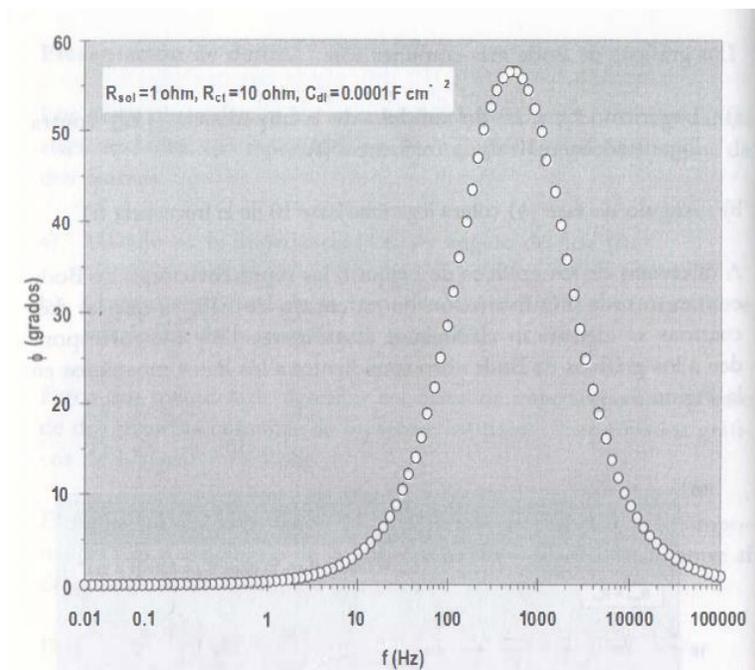


Figura 1.7.1.2.2. Diagrama de Bode de ángulo de fase (Θ) vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serio-paralelo a diferentes frecuencias. [17]

1.7.1.3 Circuitos equivalente para sistemas en corrosión

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta a toda frecuencia de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIE se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición especial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

Como ejemplo de esto, los circuitos equivalentes de las figuras 1.7.1.3.1 y 1.7.1.3.2, generan el mismo espectro de impedancia, no obstante, los componentes eléctricos del circuito de la figura 1.7.1.3.1 pueden ser asociados a las diferentes partes de un sistema electroquímico.

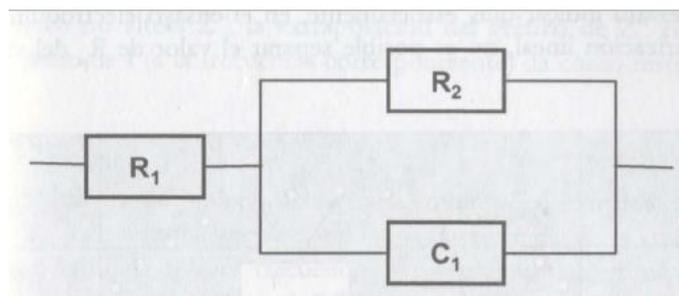


Figura 1.7.1.3.1. Circuito equivalente.[17]

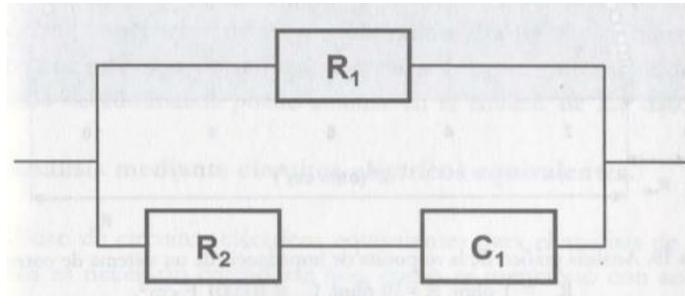


Figura 1.7.1.3.2. Circuito equivalente.[17]

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el uso de datos de EIE es necesario considerar que, como se mencionó con anterioridad suele existir un gran número de configuración de circuitos que pueden reproducir con la misma precisión la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica.

Por ejemplo, las figuras 1.7.1.3.3 a 1.7.1.3.5 muestran, en diferentes representaciones, los resultados obtenidos en un ensayo de EIE en donde aparecen dos semicírculos en el espectro de Nyquist.

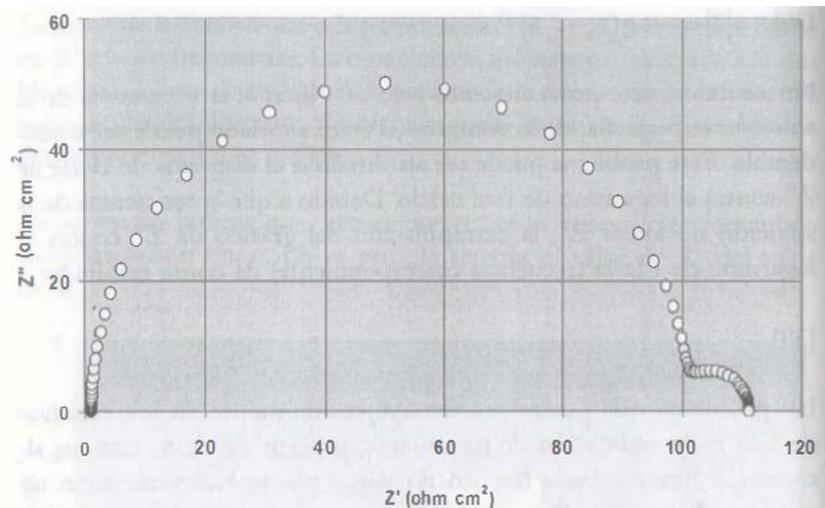


Figura 1.7.1.3.3. Espectro de EIE (representación de Nyquist) que muestra la presencia de dos semicírculos.[17]

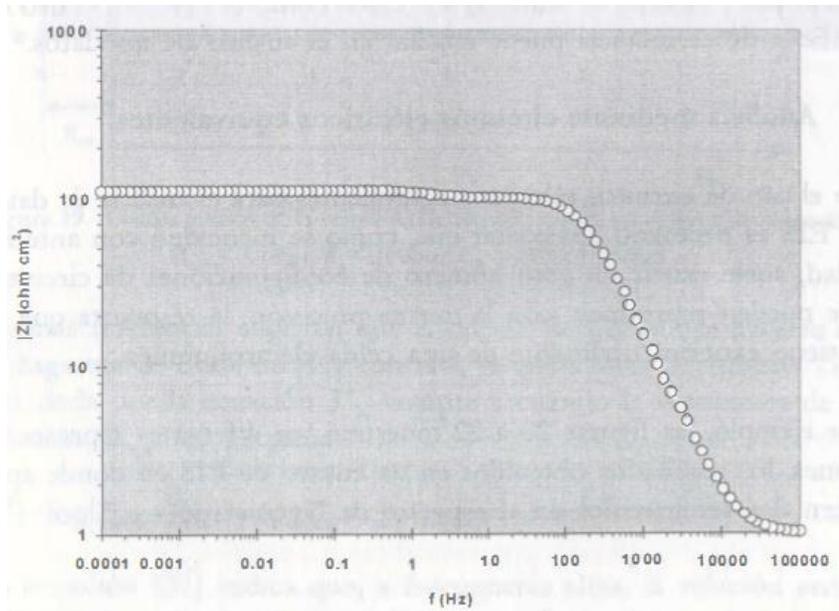


Figura 1.7.1.3.4. Espectro de EIE (representación de Bode, $|Z|$ vs f) correspondiente a los datos de la figura 1.7.1.3.3.[17]

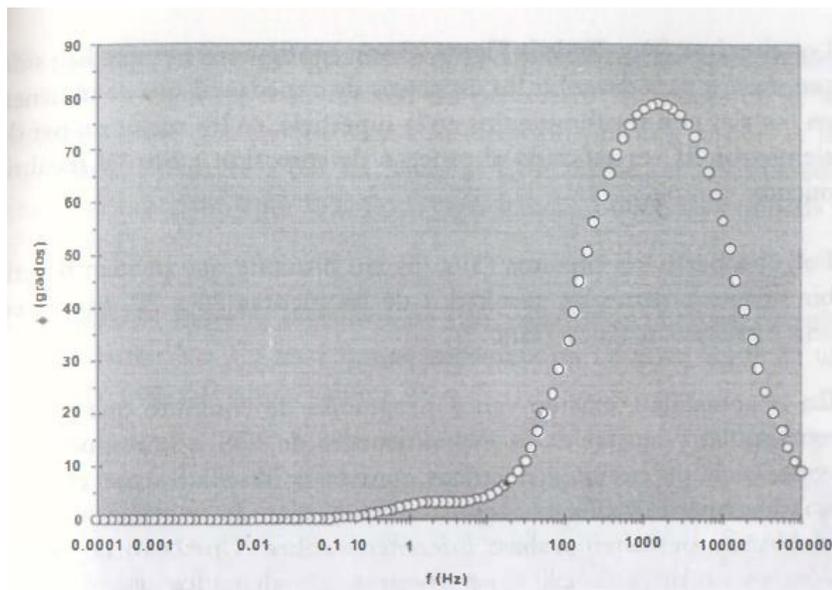


Figura 1.7.1.3.5. Espectro de EIE (representación de Bode, ϕ vs f) correspondiente a los datos de las figuras 1.7.1.3.3 y 1.7.1.3.4.[17]

Los espectros mostrados en las figuras 1.7.1.3.3 a 1.7.1.3.4 pueden ser descritos, con precisión similar, por seis circuitos de la figura 1.7.1.3.6

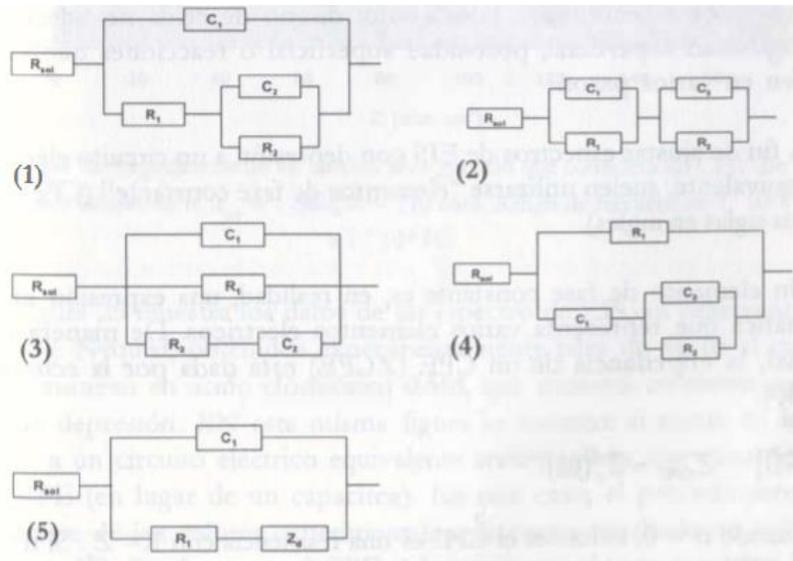


Figura 1.7.1.3.6. Algunos circuitos eléctricos equivalentes que permiten describir los datos de las figuras 1.7.1.3.3, 1.7.1.3.4 y 1.7.1.3.5.[17]

Los circuitos (1) y (2) de la figura 1.7.1.3.6 son configuraciones que han sido propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos R_{tc} es asociado al proceso de corrosión y otro al recubrimiento.

Por otra parte, los circuitos (3) a (5), no obstante que pueden describir adecuadamente los resultados de las figuras 1.7.1.3.3 a 1.7.1.3.5, no tienen una explicación física clara.

1.7.1.4 Análisis gráfico

A partir de un diagrama Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución (R_s), como el límite a alta frecuencia Z' .

La suma de la “resistencia a la polarización” (R_p) y R_s , es igual al límite de Z' a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema asociada a la doble capa C_{dl} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p . Este tipo de análisis se muestra en la figura 1.7.1.4.1.

Es necesario indicar que, estrictamente, en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de R_p del valor R_s .

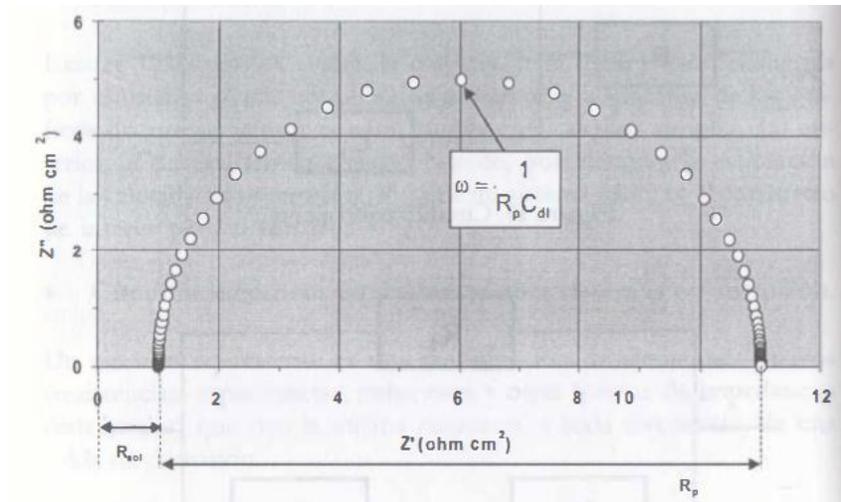


Figura 1.7.1.4.1. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión.[17]

Algunas referencias sugieren que el cálculo de C_{dl} puede hacerse en el diagrama de Bode de $|Z|$ contra f , ya que altas frecuencias $|Z|$ está dada por la ecuación 6, siempre y cuando la resistencia de la solución (R_s) sea pequeña.

$$\log|Z| = -\log \omega - \log C_{dl} \quad (6)$$

La ecuación (6) indica que, a frecuencias altas, la relación entre el $|Z|$ y f (a partir ω) es una línea recta de pendiente -1. A fin de obtener el valor de C_{dl} dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente y entonces:

$$|Z| = -\log C_{dl} \quad (7)$$

No obstante, este procedimiento solo es válido si la resistencia de la solución es pequeña de lo contrario el error asociado puede ser considerable. Este problema puede ser afrontado si el diagrama de Bode Z'' contra el logaritmo f es usado. Debido a que la resistencia de la solución no altera Z'' , la extrapolación del gráfico Z'' contra el logaritmo f (a la frecuencia correspondiente) da como resultado:

$$Z'' = -\log C_{dl} \quad (8)$$

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIE es la estimación de parámetros, a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que por lo tanto muestran un semicírculo parcial. Esta situación se

presenta cuando la relación resistencia de circuito en paralelo es grande. Este comportamiento puede presentarse en metales pasivos o en metales en los cuales se forman una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta (ejemplo: hierro cubierto por una capa de sulfuro). En casos como el descrito, el uso de gráficos de admitancia puede auxiliar en el análisis de los datos.[17]

1.7.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración [25]. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 1.7.2.1 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares [16].



Figura 1.7.2.1 Vibraciones moleculares.[16]

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm⁻¹) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm⁻¹ (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc..). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [16].

En la tabla 1.7.2.1 se encontrarán las bandas de absorción correspondientes a las moléculas orgánicas e inorgánicas más frecuentes.

Tabla 1.7.2.1. Frecuencias características de grupos orgánicos poliatómicos.[16]

Frecuencias características de grupos orgánicos poliatómicos f = fuerte, m = medio, d = débil			
Tipo de vibración		Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad
C-H	Alcanos (tensión)	3000-2850	f
	-CH ₃ (flexión)	1450 y 1375	m
	-CH ₂ - (flexión)	1465	m
	Alquenos (tensión)	3100-3000	m
	Alquenos (fuera del plano de flexión)	1000-650	f
	Aromáticos (tensión)	3150-3050	f
	Aromáticos (fuera del plano de flexión)	900-690	f
	Alquino (tensión)	ca. 3300	f
	Aldehídos		2900-2800
		2800-2700	d
C-C	Alquenos	No interpretable	
C=C	Alqueno	1680-1600	m-d
	Aromáticos	1600 y 1475	m-d
C≡C	Alquino	2250-2100	m-d
C=O	Aldehído	1740-1720	f
	Cetona	1725-1705	f
	Ácidos carboxílicos	1725-1700	f

	Éster	1750-1730	f
	Amida	1670-1640	f
	Anhídridos	1810 y 1760	f
	Cloruro ácido	1800	f
C-C	Alcoholes, éteres, ésteres ácidos carboxílicos, anhídridos	1300-1000	f
	Alcoholes, fenoles Libre	3650-3600	m
O-H	Alcoholes, enlace H	3500-3200	m
	Ácidos carboxílicos	3400-2400	m
	Aminas y amidas primarias y secundarias (tensión)	3500-3100	m
N-H	Aminas y amidas primarias y secundaria (flexión)	1640-1550	m-f
C-N	Aminas	1350-1000	m-f
C=C	Iminas y oximas	1690-1640	d-f
C≡N	Nitrilos	2260-2240	m
X=C=Y	Alenos, cetonas, isocianatos, isotiocianatos	2270-1950	m-f
S-H	Mercaptanos	2550	d
	Sulfóxidos	1050	f
S=O	Sulfones, cloruros de sulfónidos	1375-1300 y	f
	Sulfatos, sulfoamidas	1200-1140	f

1.8 Espectroscopía de Plasma ICP-OES

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático.

El plasma es un gas ionizado, eléctricamente neutro, confinado en un tubo de descarga. En su aplicación espectroscópica se denomina plasma a un gas parcialmente ionizado (basta con que lo estén el 1 % de sus átomos o moléculas), eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético, existiendo un equilibrio entre partículas cargadas y neutras.

Existen diferentes tipos de plasma en función de la forma de conseguir dicho equilibrio. Los campos magnéticos pueden interactuar con los plasmas. Una de estas interacciones es un acoplamiento inductivo de campos magnéticos variantes en el tiempo con el plasma. En el plasma ICP (Inductively Coupled Plasma), la ionización se realiza mediante una corriente inducida de alta frecuencia.

Las temperaturas en un plasma ICP son muy elevadas (4.000-10.000° K) y son suficientes para disociar las combinaciones químicas estables, incluso los óxidos refractarios, eliminándose las interferencias químicas. Estos plasmas pueden estar o no en equilibrio termodinámico.

Para conseguir la ionización se hace circular el gas por una serie de tubos concéntricos, que constituyen la "antorcha", pieza clave en un equipo de plasma. Al final de la misma se encuentra una bobina de inducción, alimentada por un

generador de alta frecuencia. En principio, es necesario iniciar la ionización del gas utilizando un medio auxiliar, chispa Tesla que luego se mantiene por la corriente de alta frecuencia que fluye a través de la bobina de inducción. El efecto es la aparición de un campo magnético, cuyas líneas de fuerza se orientan axialmente a la bobina, e induce a los iones y electrones a moverse en órbitas circulares, creando corrientes eléctricas, que a causa del efecto Joule ocasionan un calentamiento de los gases, alcanzándose temperaturas de hasta 10.000° K, y proporcionan la continuidad del plasma [26].

Capítulo 2

Metodología y Condiciones.

2.1 Desarrollo Experimental

En primer lugar, se preparó las superficies del cobre con un desbaste hasta lija 600. Seguidamente, se realizó la preparación de la solución acuosa de 3% de cloruro de sodio que se usó como electrolito. Posteriormente, se realizó la solución del paraloid el cual se pesó 5.022 gramos en 100 mililitros de acetona. Luego se pesó 0.03 gramos de perezona que se disolvió en 50 ml de acetona. Las concentraciones del inhibidor perezona que se emplearon son 0, 20, 50, 100 y 200 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2). La aplicación del recubrimiento del bronce se realizó aplicando 0.6 ml de la solución de paraloid con una jeringa vertiéndola directamente a la moneda, y para las adiciones de perezona fue con otra jeringa (las cantidades se muestran en la tabla 2.1.1) vertiendo la solución igual sobre el bronce, por último, con un pincel esparciendo y mezclando totalmente ambas soluciones.

Tabla 2.1.1 Cantidad de perezona agregada según muestra

Contenido de perezona mg/m^2	Adición de perezona en mL
0	0
20	0.04
50	0.10
100	0.20
200	0.40

La Impedancia Electroquímica se realizó con las siguientes condiciones: La amplitud de la señal fue de 10 mV y el intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz, empleando potencióstato Gill AC, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contraelectrodo de grafito con un área expuesta de 0.75 cm^2 . Cálculo de la densidad de corriente de corrosión asumiendo control activacional a partir de la Resistencia a la transferencia de carga mediante la ecuación de Stern-Geary.

Una vez determinada la mejor concentración de perezona, se preparó una contaminación de cloruros la cual fue de 50 mg de cloruros por metro cuadrado.

En dos monedas bronce sin recubrimiento se adiciono dicha contaminación, se esperó a que se evaporara la parte liquida y después se procedió a la aplicación el recubrimiento uno con puro paraloid, mientras que la otra moneda, con paraloid más la mejor concentración obtenida.

Se llevaron los recubrimientos, uno con paraloid y otro con paraloid más la mejor concentración de perezona a espectroscopia de infrarrojo

Finalmente, se llevó a ICP para verificar que se tuviera la composición dentro de norma.

2.2 Datos de la moneda según fabricante

En la tabla 2.2.1 se muestra la composición que el fabricante (la paloma) proporciona [27], la cual se comparó con la obtenida del departamento de ingeniería metalúrgica (DIM).

Tabla 2.2.1 Composición nominal del bronce adquirido para la evaluación electroquímica.[27]

	Cobre	Estaño	Plomo	Zinc	Alum.	Níquel	Hierro	Otros
	%	%	%	%	%	%	%	%
C844	79-82	2.3-3.5	6-8	7-10	--	0.8	0.3	0.3

Capítulo 3

Resultados y

Análisis

3.1 Espectrometría de Plasma Inducido (ICP)

En la tabla 3.1.1 se muestran los resultados de ICP obtenidos del laboratorio de análisis químico del Departamento de Ingeniería Metalúrgica en los cuales nos da la composición química de la muestra del bronce utilizado, el cual se presume que es un C844.

Comparando los resultados obtenidos con la tabla 2.2.1 que es la composición de norma y la cual presenta el fabricante, presenta todos los elementos en norma a excepción del plomo, que está por debajo, el cual presenta un porcentaje de 5.006 %. La función del plomo: “aumenta la maquinabilidad provee una microestructura no porosa y disminuye la resistencia mecánica”[28].

Por lo que, para este caso de estudio no afecta que este fuera de norma (<1% en peso).

Tabla 3.1.1. Análisis químico del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM.

Elemento	% wt	Elemento	% wt
Sn	3.381	Ti	0.006
Pb	5.006	Sb	0.004
Zn	8.063	Cr	0.002
Ni	0.634	Cd	0.002
Fe	0.243	Mo	0.002
Si	0.328	Mg	0.001
Co	0.001	Mn	0.001

3.2 Análisis químico mediante Microscopia Electronica de Barrido (SEM-EDS)

En la figura 3.2.1 se muestra la imagen de SEM y su correspondiente análisis químico donde se observa que el bronce C844 principalmente tiene los elementos de cobre (Cu) con un 79.54 % y estaño (Sn) con un 2.56 % (Tabla 3.1).

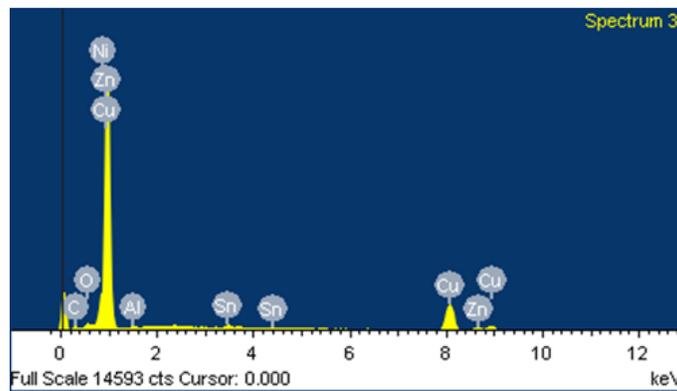
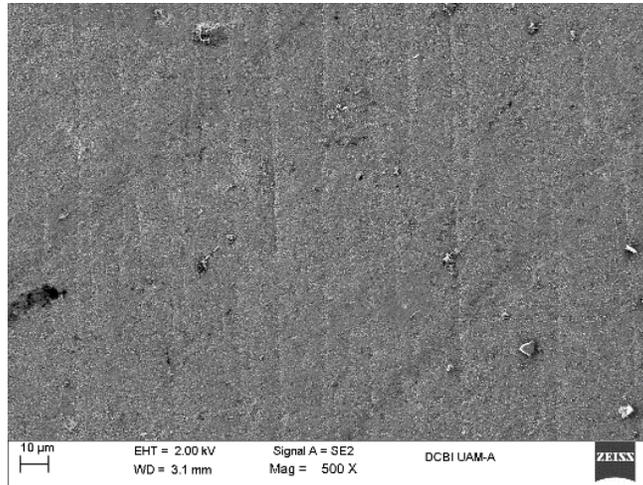


Figura 3.2.1 Microscopia del Bronce C844 pulido

Tabla 3.2.1 Análisis químico del Bronce C844 pulido.

Elemento	% Peso
C K	4.17
O K	1.45
Al K	0.43
Ni K	1.11
Cu L	79.54
Zn L	10.74
Sn L	2.56
Total	100.00

3.3 Evaluación electroquímica de las diferentes concentraciones de la perezona con paraloid como recubrimiento, inmerso en 3% de NaCl para el Bronce C844

El diagrama de Bode de la figura 3.3.1 muestra que para las concentraciones de 20 y 200 mg/m² del inhibidor de perezona adicionado al recubrimiento (paraloid), las impedancias son ligeramente mayores que el bronce con recubrimiento, mostrando una leve mejoría. Sin embargo, para adiciones de 50 mg/m² y 100 mg/m² del inhibidor al recubrimiento, el módulo de la impedancia $|Z|$ está por debajo del blanco (recubrimiento con puro paraloid). Este comportamiento se atribuye a que para estas concentraciones el inhibidor se desorbe fácilmente llevando a cabo un proceso de corrosión más rápido sobre la superficie metálica [29].

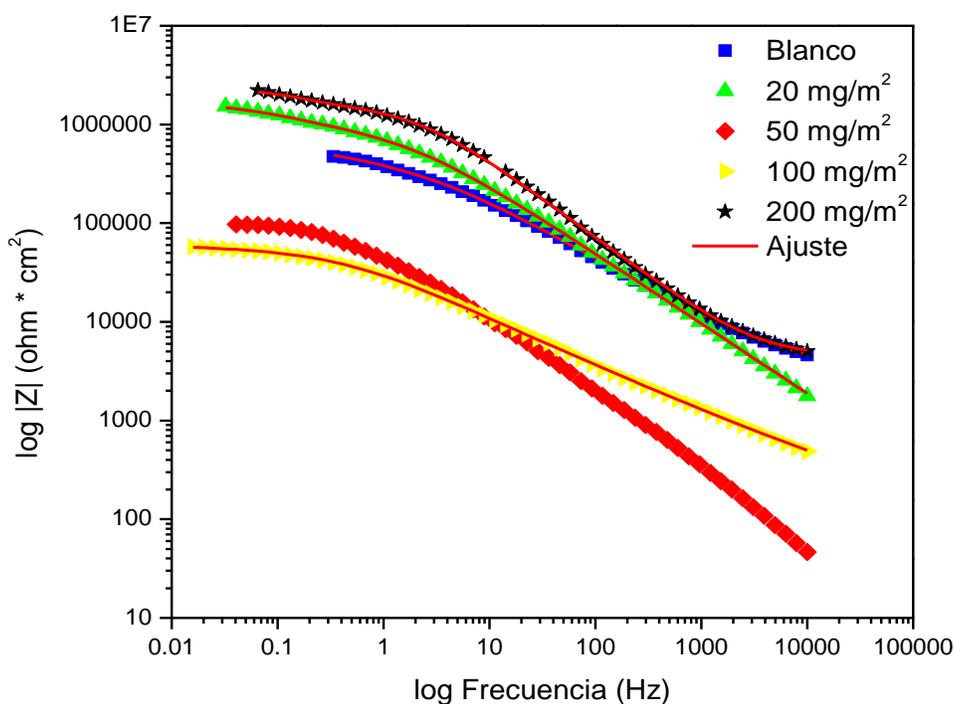


Figura 3.3.1. Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones del inhibidor con recubrimiento para el bronce C844 inmerso en cloruros.

En la figura 3.3.2, se muestra un comparativo de las dos mejores concentraciones que se obtuvieron (20 mg/m² y 200 mg/m²), de las cuales se puede observar su comparación con el blanco donde se resalta que la mejor es la de 200 mg/m².

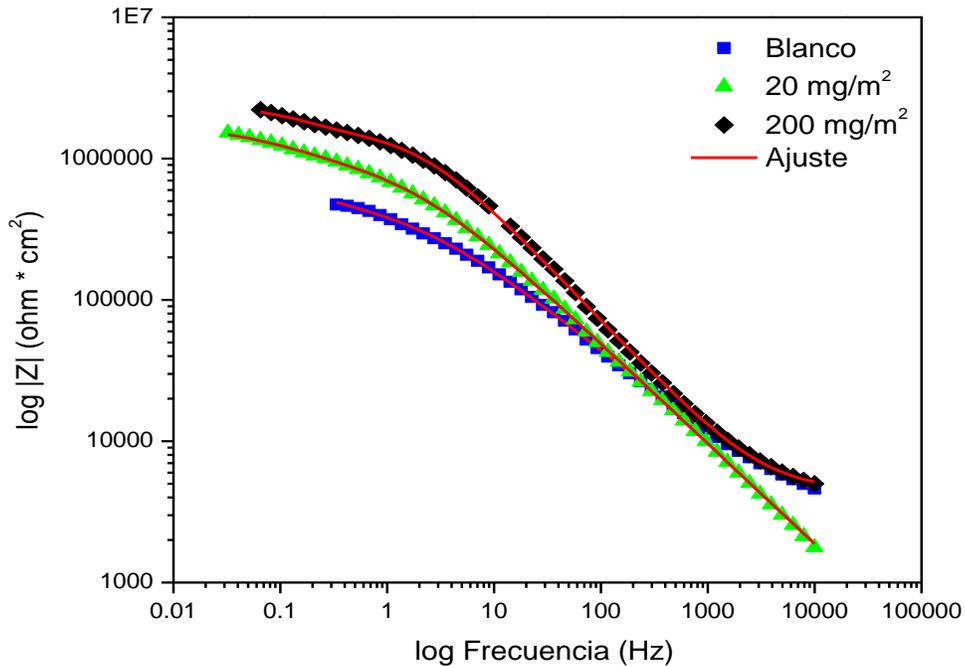


Figura 3.3.2. Diagrama de Bode de las concentraciones 20 y 200 mg/m² con recubrimiento para el bronce C844 inmerso en cloruros.

En comparación con el diagrama de Bode se muestra un diagrama de Nyquist para las dos mejores concentraciones comparadas con el blanco (figura 3.3.3), se puede observar que el valor de Z' alcanzó 2.5×10^6 ohm cm². Por otro lado, se observa que el diámetro del semicírculo está alargado por lo que se proponen dos constantes de tiempo: una relacionada al recubrimiento y la otra se asocia al proceso de corrosión (resistencia a la transferencia de carga) [30].

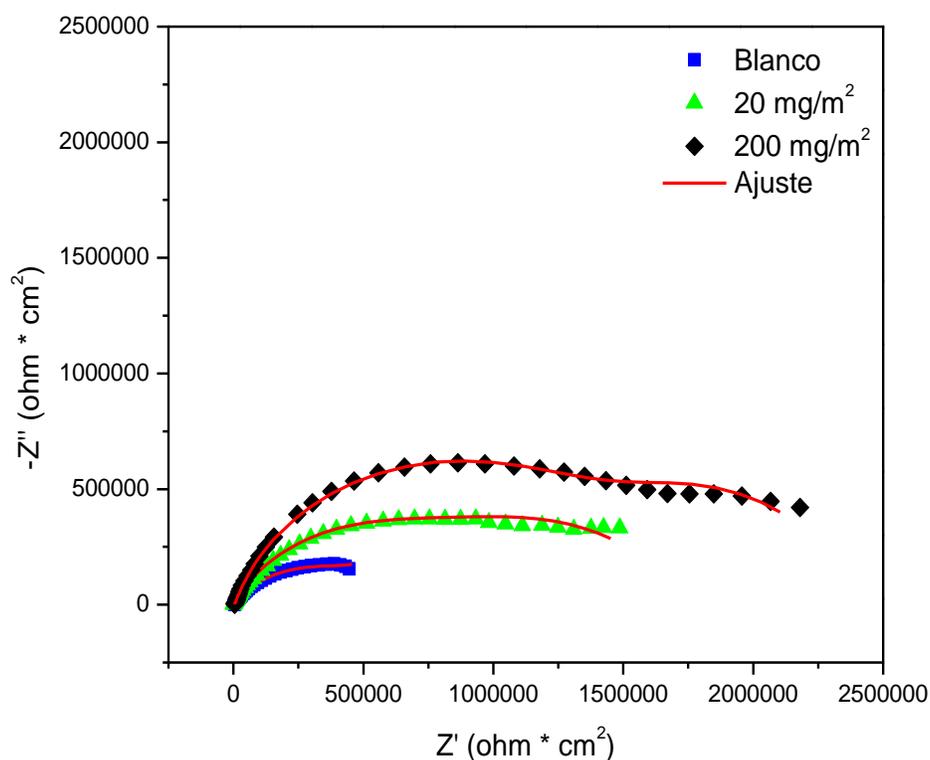


Figura 3.3.3. Diagrama de Nyquist de las concentraciones 20 y 200 mg/m² con recubrimiento para el bronce C844 inmerso en cloruros.

El proceso puede ser representado por un circuito eléctrico equivalente que consiste en dos constantes de tiempo (Figura 3.3.4). Tal modelo, representa el comportamiento del recubrimiento orgánico a altas frecuencias y a bajas frecuencias un proceso de corrosión en la parte inferior de los poros del recubrimiento [31]. Este modelo consiste de dos elementos incrustados que representan la capa de recubrimiento, donde Q_{rec} representa la capacitancia del recubrimiento; R_{po} , la resistencia de los poros que resulta de la formación de rutas de conducción iónica a través del recubrimiento; C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa y R_p es la resistencia a la polarización del área en la interfaz recubrimiento/metal en la que se produce la corrosión.

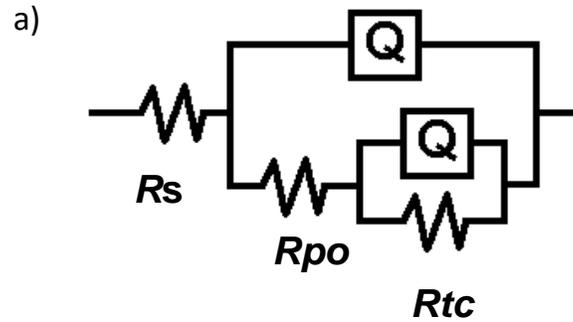


Figura 3.3.4. Circuitos eléctricos equivalentes usados en el ajuste con y sin inhibidor/Paraloid B72.

Una vez determinada cuál es la mejor concentración del inhibidor para este sistema (200 mg/m^2), se procedió a contaminar la superficie metálica.

3.4 Evaluación electroquímica del paraloid a distintos tiempos con inmersión continua para el bronce C844.

El diagrama de Nyquist de la figura 3.4.1 es la representación a distintos tiempos de inmersión constante y se observa que a 233.5 horas es la mejor protección. Por otro lado, se aprecia la existencia de dos semicírculos los cuales, como ya se ha mencionado, uno es asociado al proceso de corrosión y otro al recubrimiento [32].

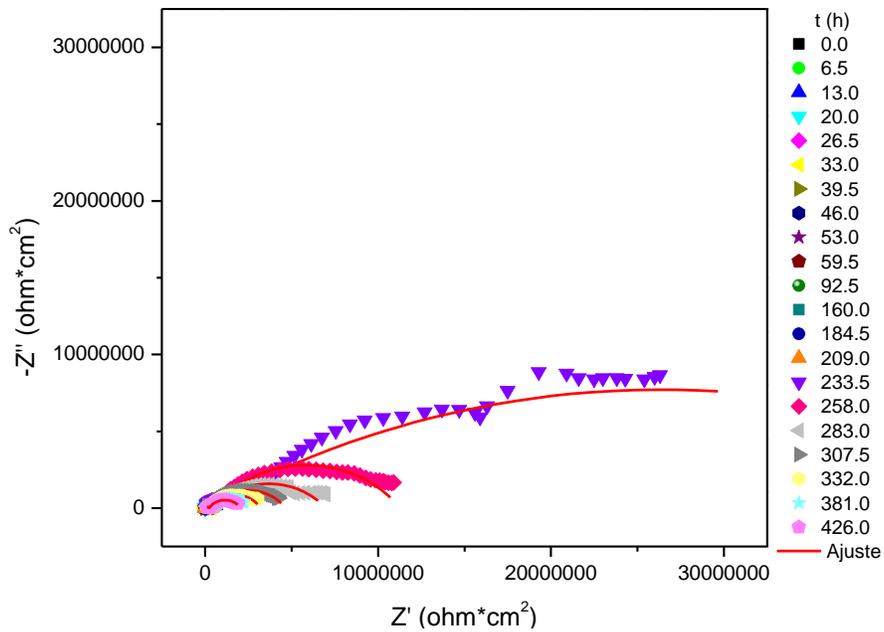


Figura 3.4.1. Diagrama de Nyquist de paraloid a distintos tiempos de inmersión continua para el bronce C844.

La figura 3.4.2 muestra las representaciones hasta 209 horas en donde se observó un decaimiento de la resistencia a la transferencia de carga con un valor aproximado de $1.4 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ y un valor inicial de $5 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, que incluso llega a aumentar hasta 6×10^5 a las 13 horas de inmersión manteniendo casi el mismo comportamiento capacitivo.

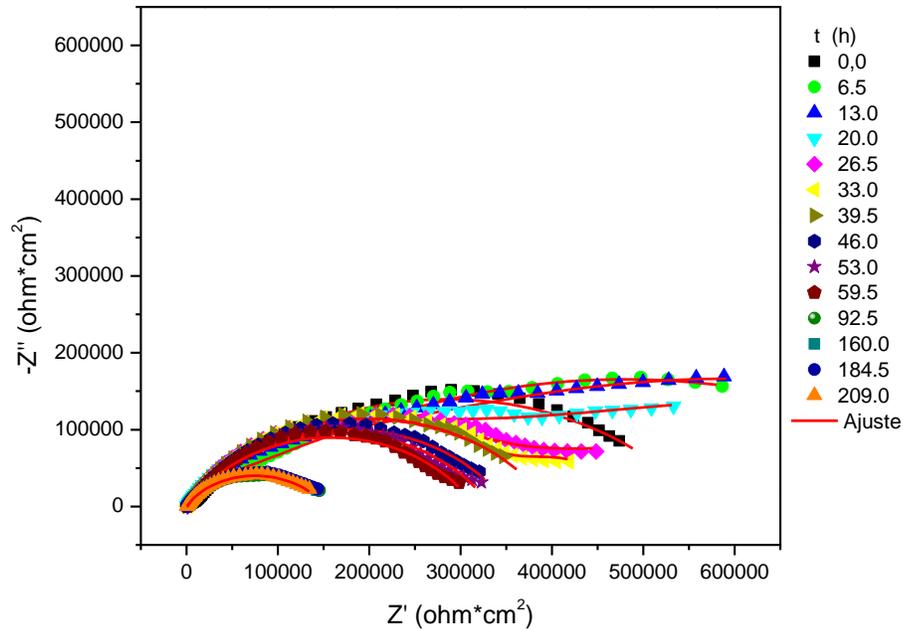


Figura 3.4.2. Diagrama de Nyquist de paraloid a de 0 hasta 209 horas con inmersión continua para el bronce C844 inmerso en una solución acuosa con 3% cloruro de sodio.

El diagrama de Nyquist de la figura 3.4.3 es la representación para las 209 horas hasta las 426 horas de inmersión del Bronce C844, donde se observó que hay un aumento significativo en el valor de la resistencia a la transferencia de carga hasta 2.7×10^6 ohm*cm² (con dos órdenes de magnitud comparado con el inicial). Posteriormente, después de este aumento de magnitud vuelve haber un decaimiento, este comportamiento se puede explicar por presencia de un óxido protector poroso [33]. Cabe mencionar que este óxido inicialmente funciona como protección al metal, pero al ser poroso la solución va penetrando los mismos, lo que explica que suba y posteriormente disminuya.

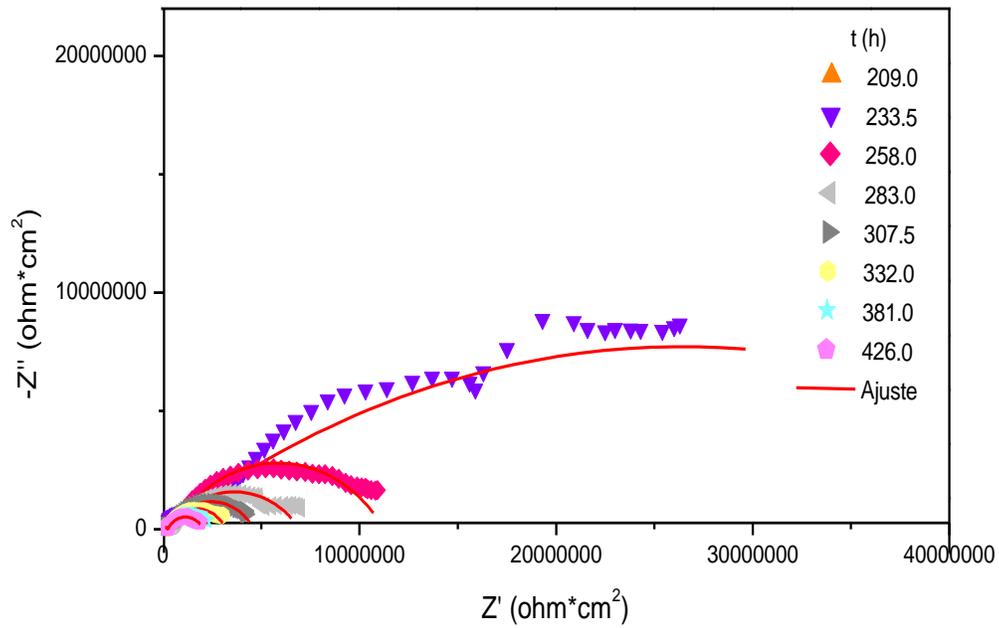


Figura 3.4.3. Diagrama de Nyquist de paraloid a de 209 hasta 426 horas con inmersión continua para el bronce C844.

El diagrama de Bode de la figura 3.4.4 se puede observar mejor el comportamiento explicado anteriormente, donde al principio que es la parte de abajo empieza casi igual y va a un decaimiento, pero a las 233.5 horas hay un aumento de dos órdenes de magnitud, pero vuelve a presentarse esta disminución.

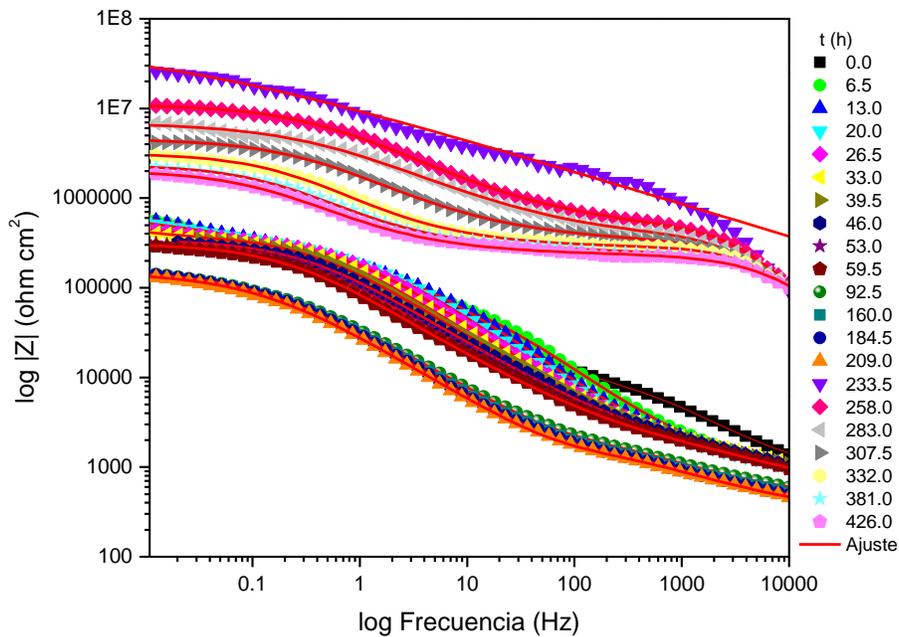


Figura 3.4.4. Diagrama de Bode de paraloïd a distintos tiempos de inmersión continua para el bronce C844.

3.5 Evaluación electroquímica del paraloïd como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl y una contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844

En la figura 3.5.1 se muestra el diagrama de Bode de los diferentes tiempos de inmersión sin inhibidor en presencia de una contaminación de cloruros.

Es notorio observar que se presenta una disminución en el valor $\log |Z|$ conforme se incrementa el tiempo de inmersión hasta 426 horas. Para este tiempo se muestra que el módulo de la impedancia disminuye en dos órdenes de magnitud hablando a altas frecuencias, atribuyéndose a que el recubrimiento sobre la superficie metálica no muestra protección contra la corrosión.

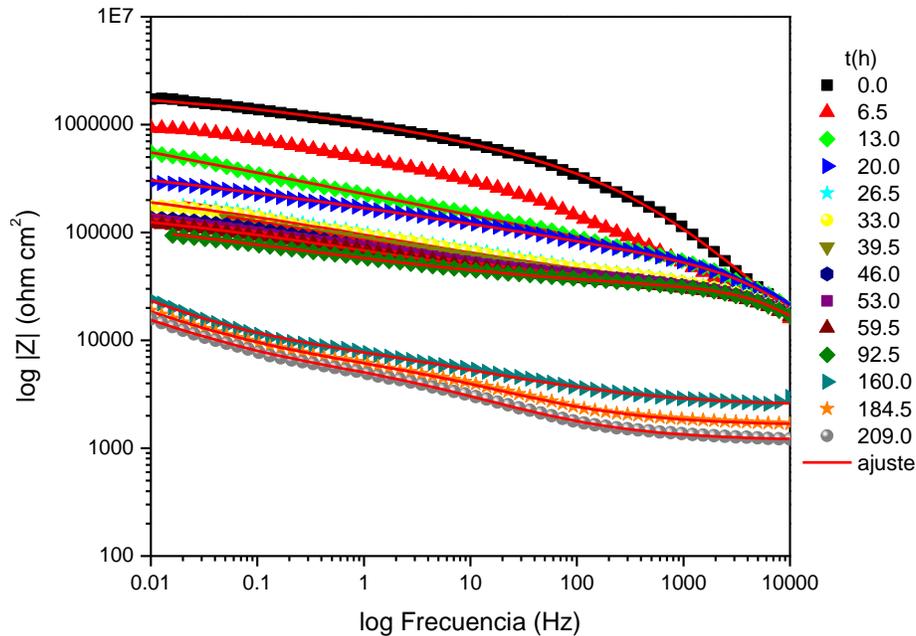


Figura 3.5.1 Diagrama de Bode del recubrimiento desde 0 hasta 426 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

3.6 Comparación de la evaluación electroquímica del paraloid como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl, con y sin contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844

Para hacer la comparación del recubrimiento de paraloid sin y con contaminación de cloruros se utilizaron diagramas de bode a diferentes horas los cuales se muestran en las figuras 3.6.1 a 3.6.3.

El diagrama de Bode de la figura 3.6.1 se muestra a tiempo cero donde la resistencia a la transferencia de carga solo es diferente por medio orden de magnitud el cual es mayor el contaminado el cual tiene una resistencia a la transferencia de carga aproximadamente de 2×10^6 ohm*cm² y el que no tiene contaminación tiene

aproximadamente $6 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, esto asociado a que los cloruros están presentando una oposición transferencia inicialmente.

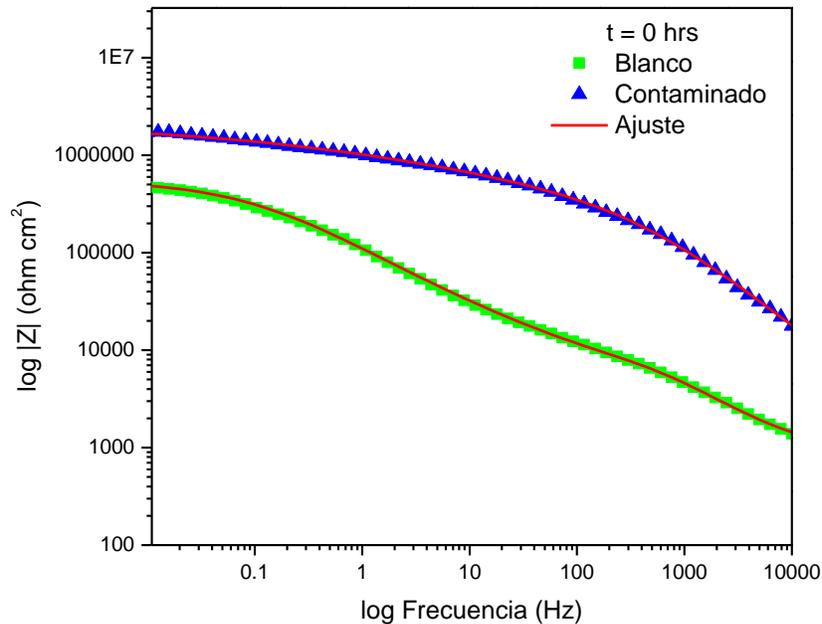


Figura 3.6.1 Diagrama de Bode sin y con contaminación de cloruros a 0 horas de la inmersión.

En la figura 3.6.2 se muestra la comparación en diagrama de bode a las 209 horas de inmersión. Se observó que la superficie metálica con mejor resistencia a la transferencia de carga es la de sin contaminación (blanco). Debido a que la placa con la contaminación de cloruros mostró una diferencia de un orden de magnitud, lo que nos indica que la degradación es más lenta y esto se puede comprobar que al ver que el blanco en 209 horas de inmersión paso de tener una R_{tc} de 6×10^5 a $2 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, con lo cual hay una disminución de $4 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$. Mientras que para el contaminado paso de 2×10^6 a $2 \times 10^5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, lo que es de esperarse pues la contaminación se está haciendo presente.

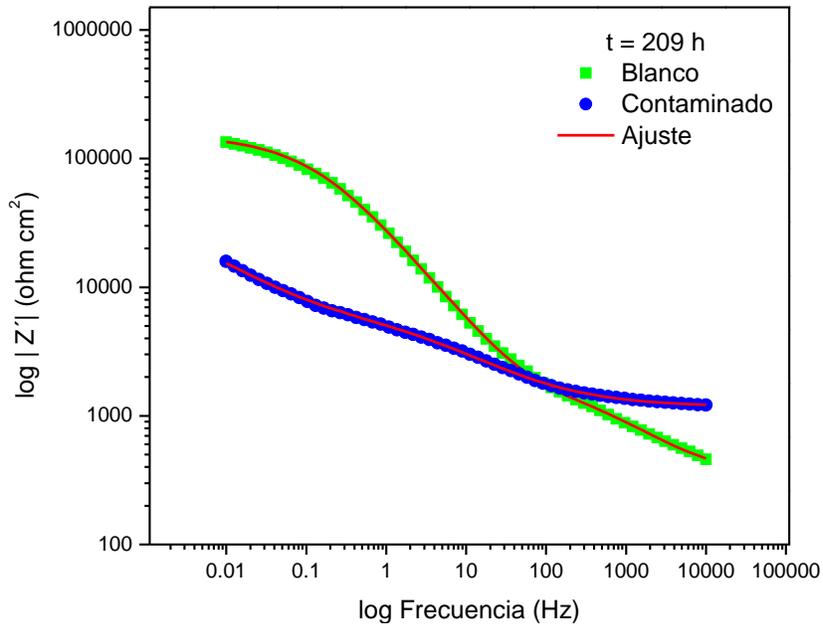


Figura 3.6.2 Diagrama de Bode sin y con contaminación de cloruros a 209 horas de la inmersión.

Por último, se muestra el diagrama de Bode para 426 horas de inmersión con y sin contaminación. En este diagrama la diferencia es mucho más evidente, ya que, es un poco más de dos órdenes de magnitud. Debido a que en el blanco hubo un aumento en la resistencia a la transferencia de carga y se atribuye a que el recubrimiento en el blanco fallo al no haber homogeneidad en la moneda utilizada (hay partes en el recubrimiento donde es más gruesa que otro y se generó un óxido poroso).

Los valores obtenidos de la resistencia a la transferencia de carga para el blanco fueron de $\sim 2 \times 10^6$ ohm $\cdot \text{cm}^2$, mientras que para el contaminado fue de 2×10^4 ohm $\cdot \text{cm}^2$ lo cual representa una disminución de 2 órdenes de magnitud hasta las 426 horas para este contaminado.

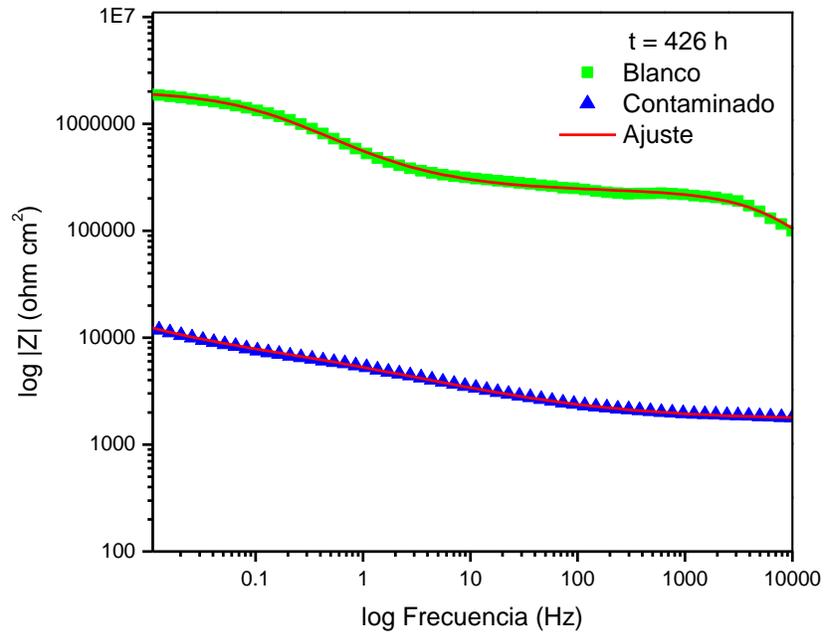


Figura 3.6.3 Diagrama de Bode sin y con contaminación de cloruros a 426 horas de la inmersión.

3.7 Evaluación electroquímica del paraloid y una adición de perezona de 200 mg/m² como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl y una contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844

Por otro lado, cuando se realizó el mismo procedimiento con la perezona como inhibidor de corrosión (Figura 3.7.1), se observa que el módulo de la impedancia va disminuyendo gradualmente. Al cabo de las 332 horas solo disminuye un orden de magnitud, lo que indica que inhibidor con el recubrimiento presenta buena protección contra la corrosión.

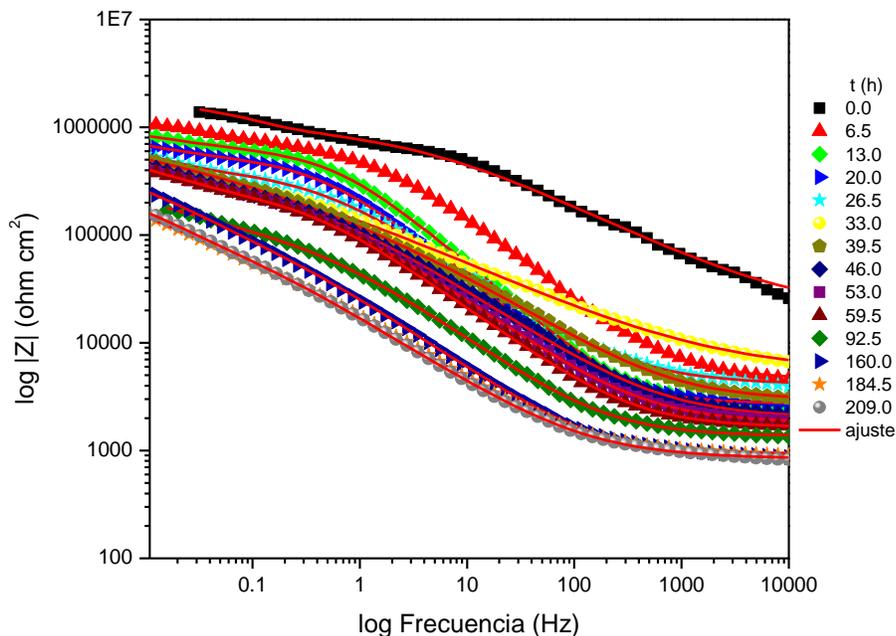


Figura 3.7.1. Diagrama de Bode de perezona (200 mg/m^2) + recubrimiento desde 0 hasta 426 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

El diagrama de Nyquist para los casos anteriores (con y sin inhibidor en presencia del recubrimiento) se muestra en la figura 3.7.2. Para el diagrama de Nyquist del bronce con recubrimiento y con la contaminación de cloruros, se observa la presencia de dos constantes de tiempo desde el tiempo 0, las cuales están relacionadas: uno a la resistencia a la transferencia de carga y otra a la resistencia de poros que resulta de la formación de rutas de conducción iónica a través del recubrimiento [34]. Además, de que el diámetro del semicírculo va disminuyendo gradualmente conforme se incrementa el tiempo de inmersión como consecuencia a que el recubrimiento está fallando.

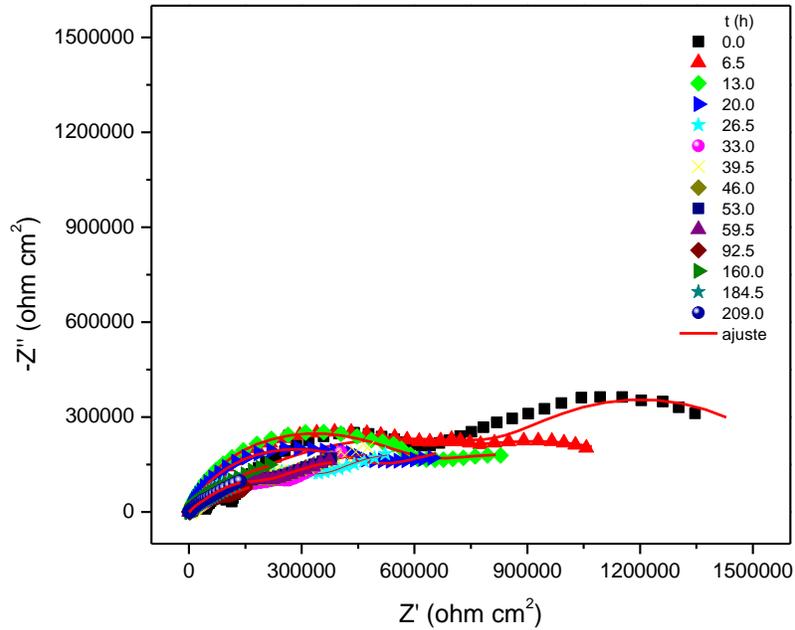


Figura 3.7.2. Diagrama de Nyquist de perezona (200 mg/m^2) + recubrimiento desde 0 hasta 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

Por otro lado, el diagrama de Nyquist de la figura 3.7.3 corresponde al sistema en presencia de 200 mg/m^2 de la perezona + recubrimiento+ la contaminación de cloruros, en este caso se observa que la forma del semicírculo está alargada por lo que se proponen dos constantes de tiempo [35]. Cabe resaltar que para este sistema se vuelve a presentar una disminución gradual del valor de Z' que es la parte resistiva donde se observó primero una reducción mayor de la mitad en su valor numérico y mientras que para la parte capacitiva conforme se incrementa el tiempo de inmersión se mantiene un decremento menor y constante.

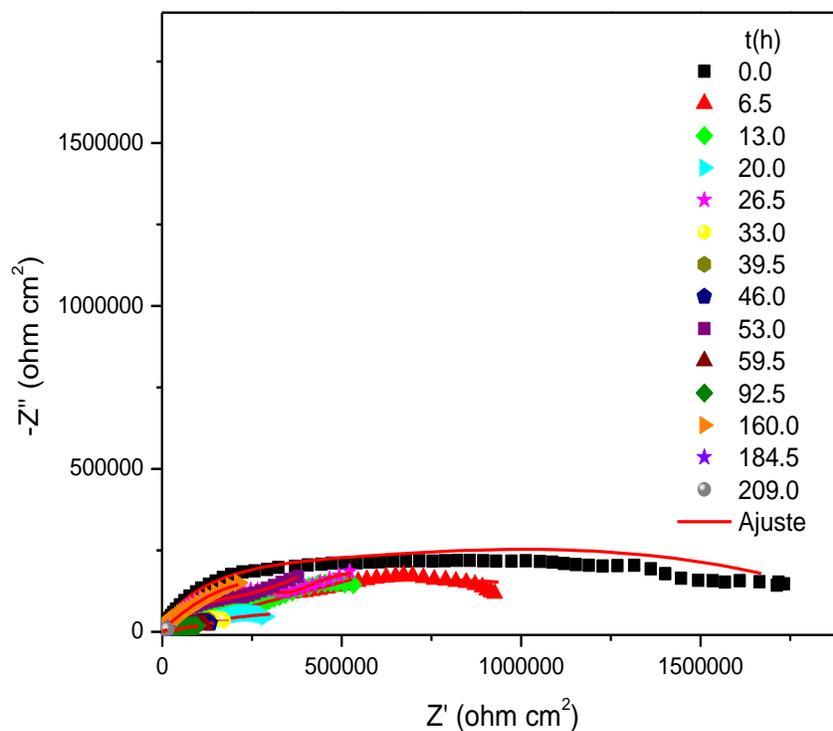


Figura 3.7.3. Diagrama de Nyquist sin perezona desde 0 hasta 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

3.8 Comparación de la evaluación electroquímica del paraloid y el paraloid con adición de perezona (200 mg/m^2) como recubrimiento a distintos tiempos con una inmersión continua en 3% de NaCl y con contaminación de cloruros en la intercara metal-recubrimiento para el Bronce C844

Posteriormente, se realizó una comparación al mismo tiempo con inhibidor (200 mg/m^2) y sin inhibidor (blanco) a los mismos tiempos el cual se muestra en la figura 3.8.1. El diagrama de Nyquist sin inhibidor muestra un valor de Z' menor en comparación con el de 200 mg/m^2 , atribuyéndose a que el inhibidor muestra un efecto sinérgico con el recubrimiento mejorando la protección contra la corrosión.

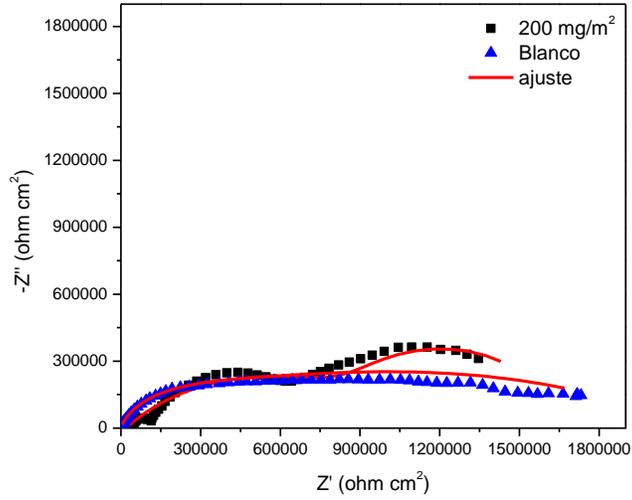


Figura 3.8.1. Diagrama de Nyquist sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 0 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

Mientras que para un tiempo de inmersión de 209 horas (figura 3.8.2) se

observa como el recubrimiento es ampliamente mayor con inhibidor que en ausencia de este, ya que, hay una diferencia aproximadamente 120,000 ohm*cm².

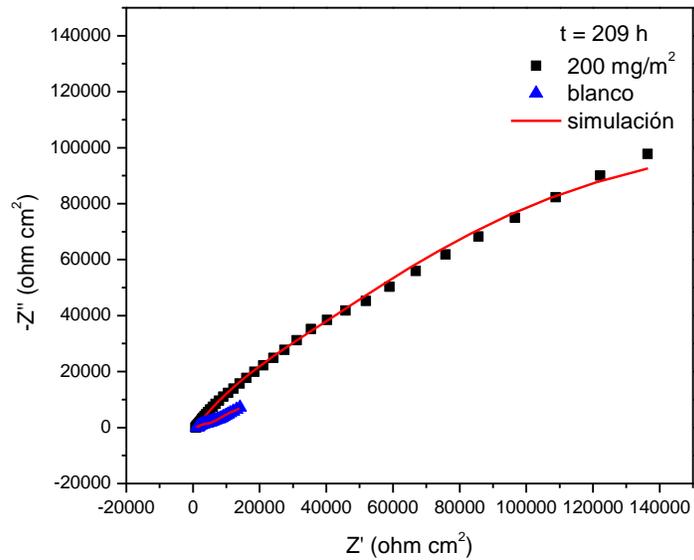


Figura 3.8.2. Diagrama de Nyquist sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

No obstante, en la figura 3.8.3 se observa que cuando se incrementa aún más el tiempo de inmersión (381 horas) sigue por encima el valor de Z' , por lo que para este tiempo el recubrimiento en presencia del inhibidor sigue funcionando adecuadamente.

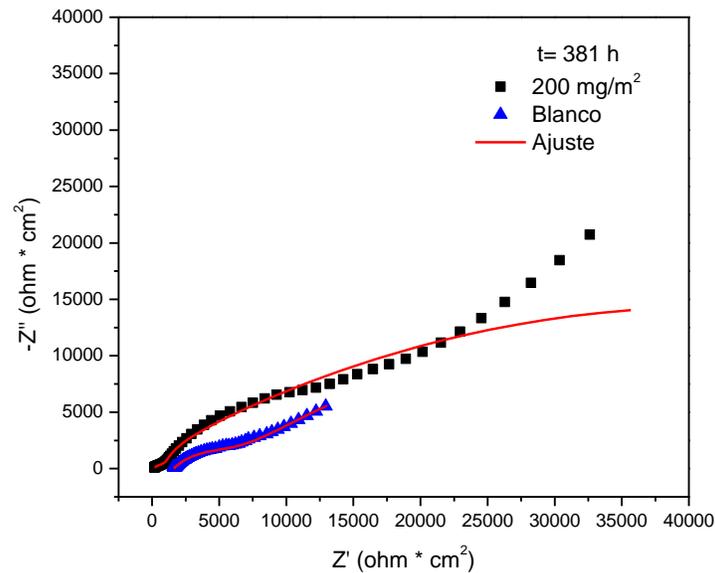


Figura 3.8.3. Diagrama de Nyquist sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 381 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

También se realizó los diagramas de Bode, figuras 3.8.4-3.8.6, para observar con mayor claridad los resultados obtenidos con los diagramas de Nyquist de las figuras anteriores. El valor del módulo de la impedancia $\log |Z|$ al inicio de la prueba (tiempo cero), figura 3.8.4, con y sin inhibidor se puede observar que son muy parecidos.

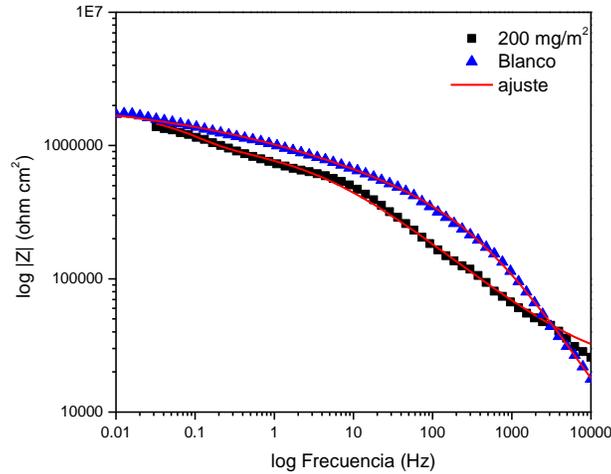


Figura 3.8.4. Diagrama de Bode sin y con concentración de perezona (200 mg/m²) a 0 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

Cuando se incrementó el tiempo de inmersión de la superficie metálica hasta las 209 horas, en la figura 3.8.5 se observa que a 200 mg/m² tiene un mayor valor de log |Z|, ya que el blanco está en un orden menor de magnitud, lo cual genera un proceso de corrosión para este tiempo de inmersión [36].

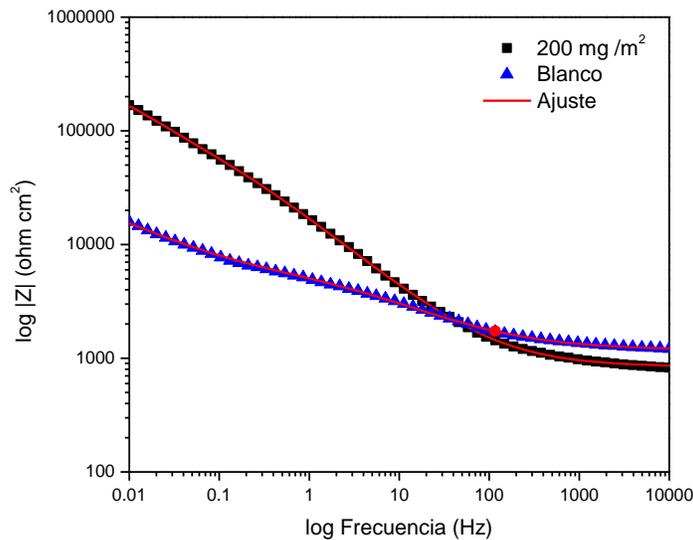


Figura 3.8.5. Diagrama de Bode sin inhibidor a 209 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

Cuando se realizó el comparativo de 381 horas de inmersión, figura 3.8.6, se tiene que el recubrimiento con inhibidor es mejor que el blanco.

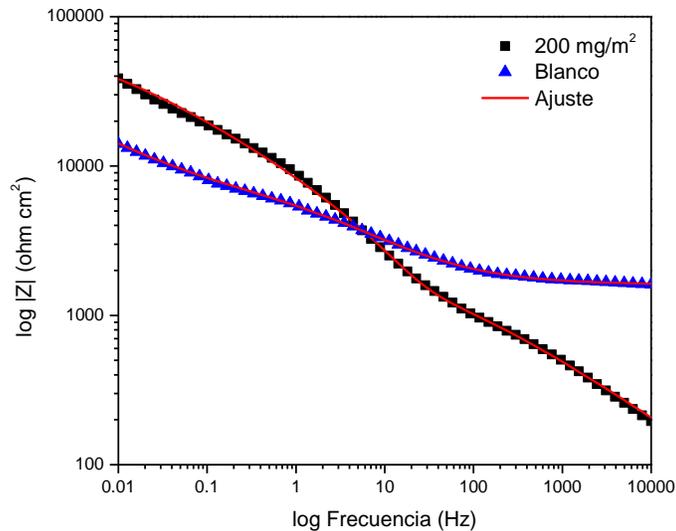


Figura 3.8.6. Diagrama de Bode sin y con concentración de perezona (200 mg/m^2) a 381 horas de la inmersión en presencia de una contaminación de cloruros.

Los recubrimientos después de las 426 horas de inmersión se representan en las figuras 3.8.7 y 3.8.8. Un caso particular como es en la figura 3.8.7 se observó que el recubrimiento fallo, debido a que en toda la zona de prueba tiene ampollas y el color amarillo se atribuye a que es el óxido formado. Mientras que en la figura 3.8.8 se observa un recubrimiento más uniforme, aunque en algunas partes presentó una falla, atribuyéndose a falta de homogeneidad en las piezas donde el recubrimiento es más delgado en unas partes o por la forma de aplicación (con el pincel) y pudiendo dejar zonas vulnerables.

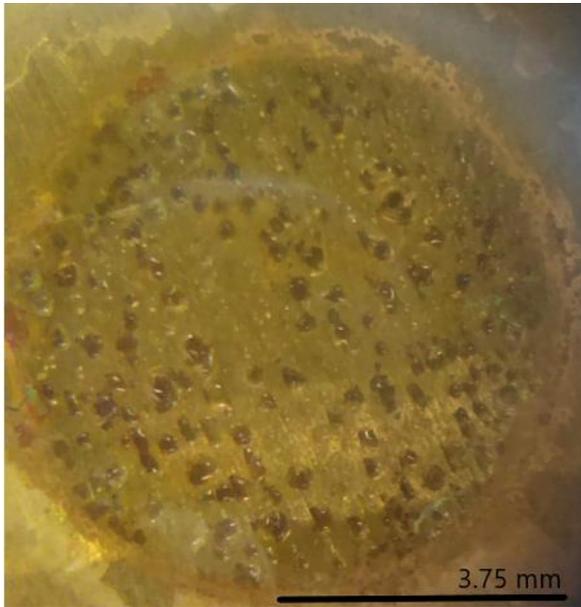


Figura 3.8.7 Recubrimiento del paraloid con la contaminación de cloruros después de las 426 horas inmersión.

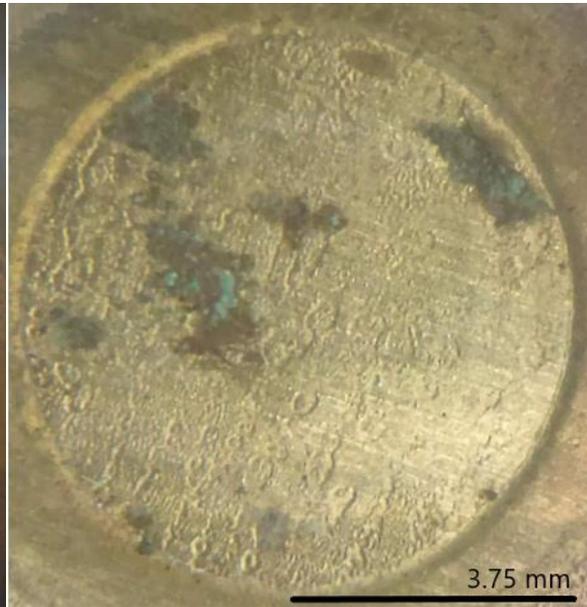


Figura 3.8.8 Recubrimiento del paraloid más la concentración de perezona (200 mg/m^2) con la contaminación de cloruros después de las 426 horas inmersión.

Una vez realizado cada uno de los ajustes correspondientes con el circuito eléctrico equivalente de la figura 3.3.4, en la tabla 3.8.1 se enlistan los valores de las resistencias de la transferencia de carga (R_{tc}), Resistencia de poros (R_{po}) y la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}). De las cuales se puede ver que hay una disminución esperada en el valor de R_{tc} tanto para el blanco contaminado como en presencia de la perezona (inhibidor). En contraparte, para el blanco sin la contaminación muestra una tendencia estable (no presenta mucha variación).

Tabla 3.8.1 Parámetros electroquímicos del paraloid, paraloid contaminado con cloruros y con adición de perezona con presencia de contaminación cloruros para el bronce C844.

t (h)	Blanco			Blanco contaminado			200 (mg/m ²)		
	C _{dil} (F/cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	R _{po} (Ω cm ²)	C _{dil} (F/cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	R _{po} (Ω cm ²)	C _{dil} (F/cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	R _{po} (Ω cm ²)
0	8.99E-07	5.62E+05	4.57E+03	1.46E-06	2.12E+06	5.34E+04	3.36E-06	6.58E+06	1.03E+06
6.5	2.65E-06	8.60E+05	7.37E+05	3.21E-06	7.30E+05	3.49E+05	2.51E-06	7.16E+05	6.61E+04
13.0	1.05E-07	1.39E+07	1.00E+06	4.73E-06	5.36E+06	5.44E+05	4.18E-06	6.11E+05	6.04E+05
20.0	1.36E-07	2.07E+05	1.08E+05	4.68E-06	8.24E+05	1.44E-01	1.30E-05	7.00E+05	5.14E+05
26.5	8.95E-07	4.91E+05	3.20E+05	3.29E-05	6.40E+05	1.73E+04	6.55E-07	4.18E+05	3.76E+05
33.0	4.50E-05	1.10E+06	3.79E+05	2.37E-05	3.21E+05	2.30E+04	6.46E-05	5.72E+05	4.98E+05
39.5	8.58E-08	3.95E+05	4.52E+03	2.55E-05	4.10E+05	2.06E+04	7.34E-07	1.77E+04	4.31E+02
46.0	4.31E-07	3.51E+05	1.01E+03	5.56E-09	2.85E+04	1.97E+04	4.27E-06	5.86E+06	1.86E+05
53.0	6.31E-07	5.85E+02	1.80E-06	6.46E-06	1.99E+05	2.59E+04	1.25E-05	5.61E+05	2.16E+05
59.5	4.07E-07	3.13E+05	2.25E+03	5.73E-06	1.67E+05	2.50E+04	1.64E-06	2.11E+06	4.74E+05
92.5	3.73E-07	1.56E+05	4.40E+04	3.49E-05	1.52E+06	2.81E+04	1.25E-03	3.11E+05	8.68E+04
160.0	4.59E-07	1.56E+05	3.42E+03	4.17E-04	1.17E+05	6.22E+03	6.35E-06	4.97E+06	1.05E+05
184.5	4.55E-05	1.58E+05	2.96E+03	5.96E-04	1.50E+05	4.88E+02	1.83E-05	2.96E+05	6.85E+04
209.0	5.77E-05	1.51E+05	2.55E+03	8.66E-05	5.07E+04	4.32E+04	2.39E-05	2.15E+05	1.36E+05
233.5	2.03E-07	5.29E+07	1.00E-02	1.22E-05	5.24E+03	5.17E+03	3.70E-05	2.25E+05	1.82E+05
258.0	1.66E-08	1.08E+07	4.54E+05	8.54E-04	5.52E+04	5.56E+03	1.78E-05	2.87E+05	2.85E+05
283.0	8.92E-08	6.63E+06	3.11E+05	1.13E-04	3.15E+05	6.81E+03	4.11E-06	7.78E+03	9.60E+02
307.5	7.40E-08	4.28E+06	3.26E+04	1.17E-04	7.23E+04	3.27E+02	1.03E-04	3.02E+04	7.23E+03
332.0	1.97E-07	2.92E+06	2.55E+05	1.74E-04	5.15E+04	1.03E+04	9.56E-06	3.05E+05	1.03E+03
381.0	3.65E-07	2.13E+06	2.61E+05	1.01E-03	6.76E+04	5.35E+03	1.90E-06	8.22E+04	3.13E+03
426.0	5.69E-07	1.82E+06	2.39E+05	1.76E-03	5.76E+04	7.08E+03	7.55E-06	6.26E+03	2.81E+03

En la figura 3.8.10 se muestra la variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica para el blanco (solo paraloid) y en la figura 3.8.9 se muestra las resistencias a la transferencia de carga (línea azul) y la resistencia de poros (línea

naranja) en función del tiempo. De la cual se puede ver una zona de inestabilidad durante las primeras ~50 horas, luego un decaimiento en la resistencia, pero a las 233.5 horas hay un aumento muy grande y luego empieza a decaer nuevamente; lo cual se esperaría que a mayor tiempo baje vuelva subir un poco y siga bajando. Mientras que la resistencia de poros se mantiene un decaimiento constante después de las primeras 25 horas, lo que nos habla de un recubrimiento homogéneo.

En la figura 3.8.10 se muestra la capacitancia en función del tiempo, y haciendo la comparación con la figura 3.8.9 se puede observar que esto se cumple pues al aumentar la capacitancia baja la resistencia a la transferencia y cuando la capacitancia decrece la resistencia tiene un incremento [37]. Los valores de la capacitancia nos hablan de un sistema homogéneo, ya que, están alrededor de valores de 1×10^{-6} .

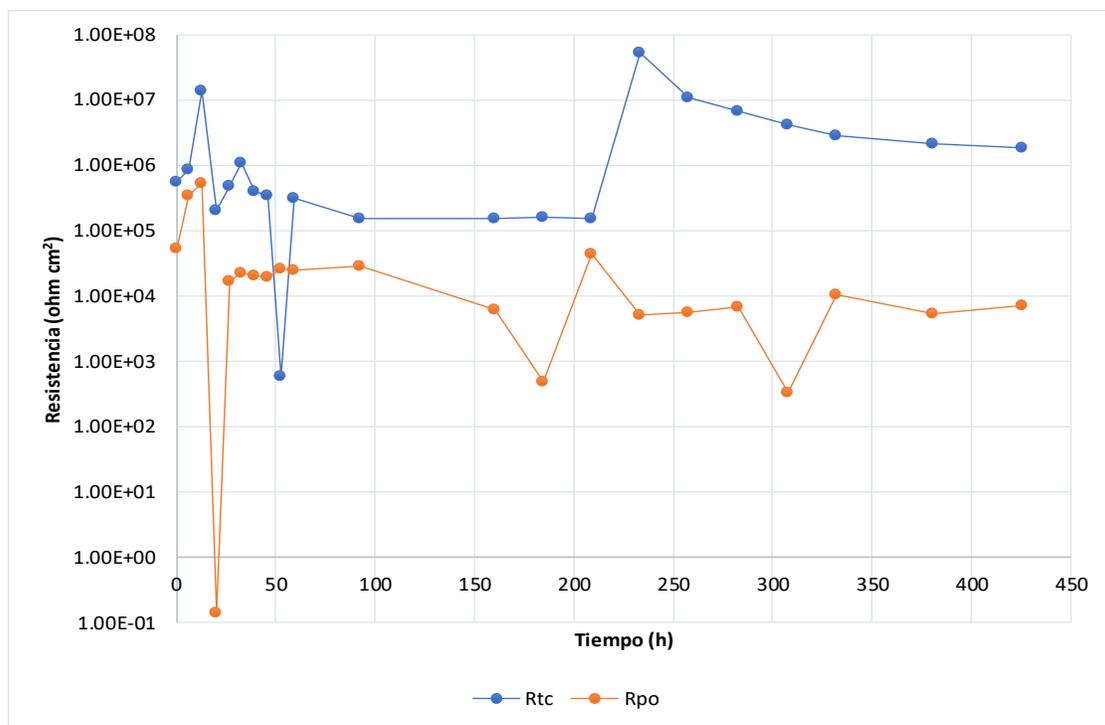


Figura 3.8.9. Variación de la resistencia a la transferencia de carga y resistencia de poros con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid.

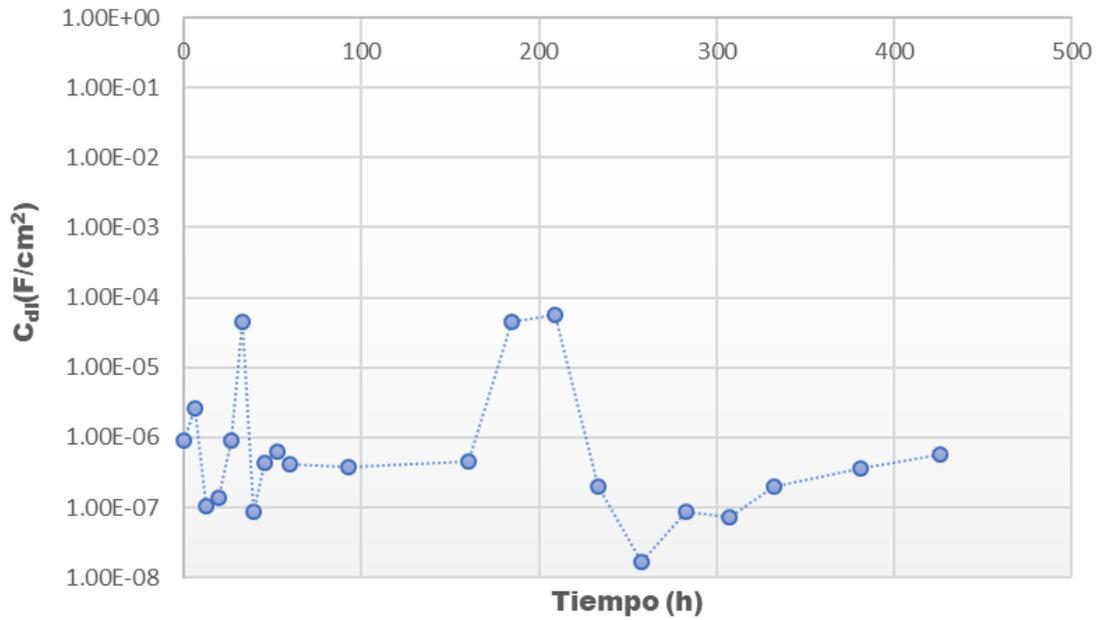


Figura 3.8.10. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid.

Para las figuras 3.8.11 y 3.8.12 son los resultados obtenidos del blanco contaminado, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia de poros (R_{po}) en función del tiempo. Se puede observar que hay un decaimiento que inicialmente es rápido para R_{tc} , pero después empieza a estabilizarse (figura 3.8.11). Sin embargo, sigue disminuyendo en casi dos órdenes magnitud, pero para R_{po} existe mucha inestabilidad. No obstante, después de 250 horas se pone muy idéntica a R_{tc} lo que indica que el recubrimiento ya no es homogéneo y empieza a fallar.

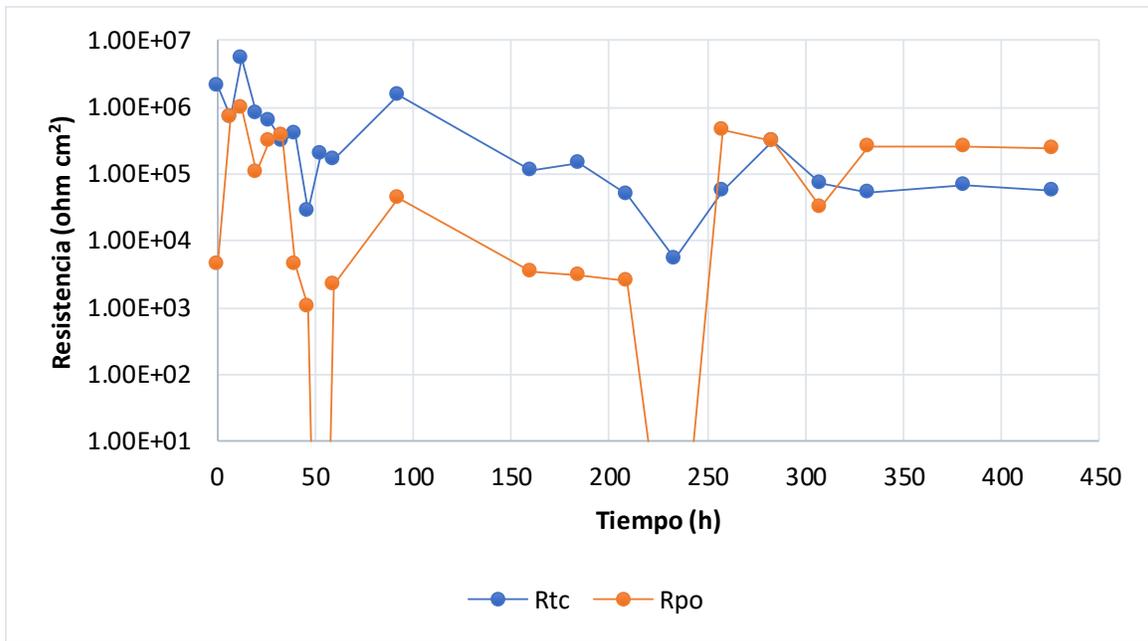


Figura 3.8.11. Variación de la resistencia a la transferencia de carga y resistencia de poros con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid y la contaminación de cloruros.

Finalmente, la variación de la capacitancia (figura 3.8.12) en función de tiempo cumple lo ya mencionado, debido a que hay una relación inversamente proporcional [38-39]; debido a que los valores de capacitancia para un sistema homogéneo (1×10^{-6}) pasan a un sistema corrosión localizado (1×10^{-3}), figura 3.8.7.

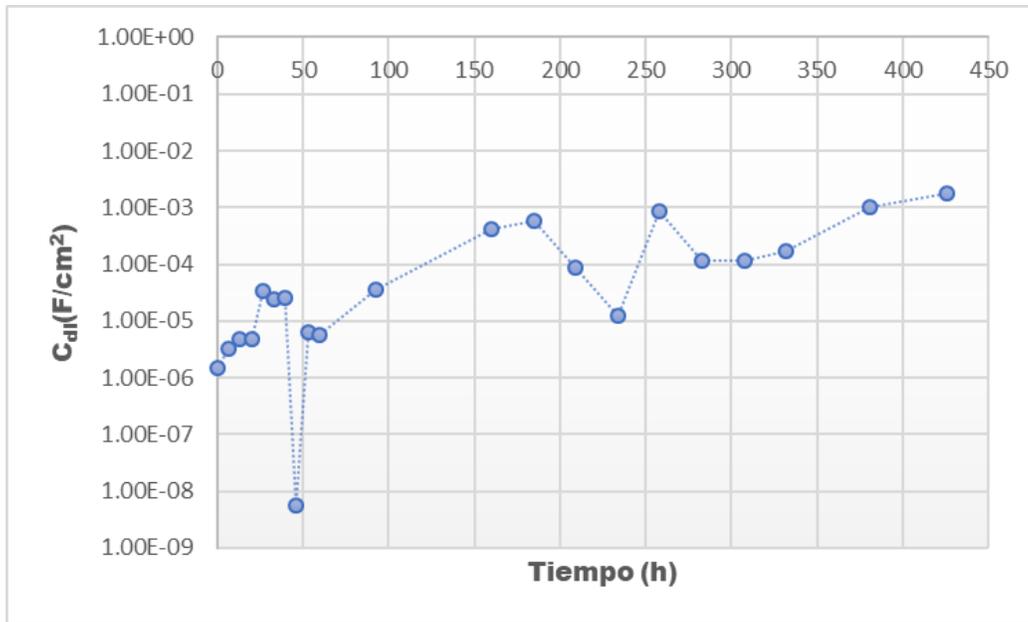


Figura 3.8.12. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid y la contaminación de cloruros.

Finalmente, para las figuras 3.8.13 y 3.8.14 son la representación del recubrimiento con la perezona de la resistencia a la transferencia de carga y resistencia de poros con respecto al tiempo (figura 3.8.13). Se observó una disminución constante pero lento para R_{tc} ; después de 332 horas presentó una disminución más grande que es donde se puede decir que el recubrimiento empezó a fallar. No obstante, los valores de R_{po} se mantienen a 250 horas y cae, lo que significa que el recubrimiento fallo, lo cual se puede atribuir a que el inhibidor hace que se mantenga la resistencia a la transferencia de carga.

La variación de la capacitancia con respecto al tiempo del recubrimiento con la perezona se muestra en la Figura 3.8.14. Se vuelve a comprobar el comportamiento ya observado, cuando la capacitancia incrementa la resistencia a la transferencia de carga disminuye. Además, que mostró valores de la capacitancia de un sistema homogéneo (1×10^{-6}).

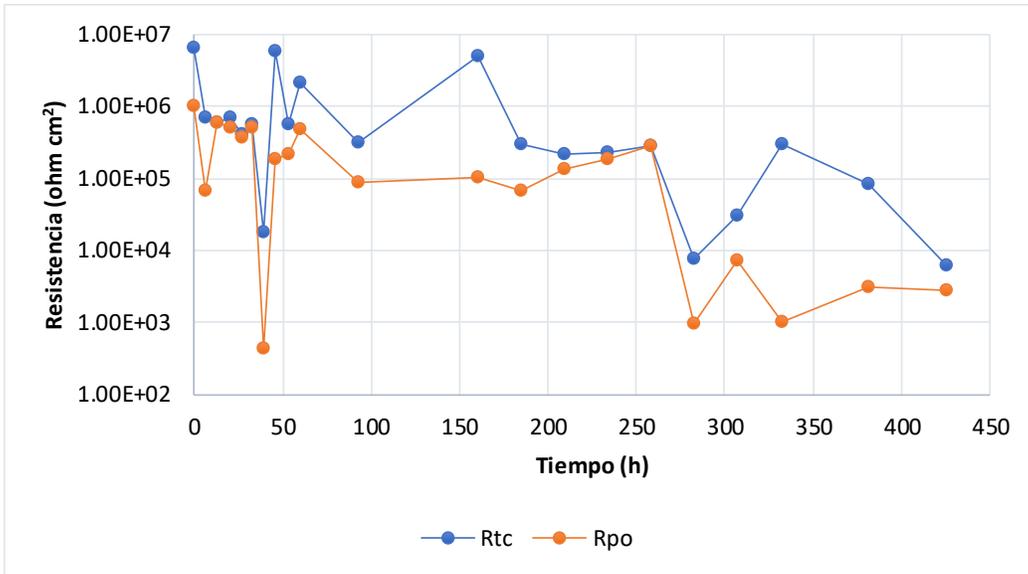


Figura 3.8.13. Variación de la resistencia a la transferencia de carga y resistencia de poros con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid + perezona (200 mg/m²) y la contaminación de cloruros.

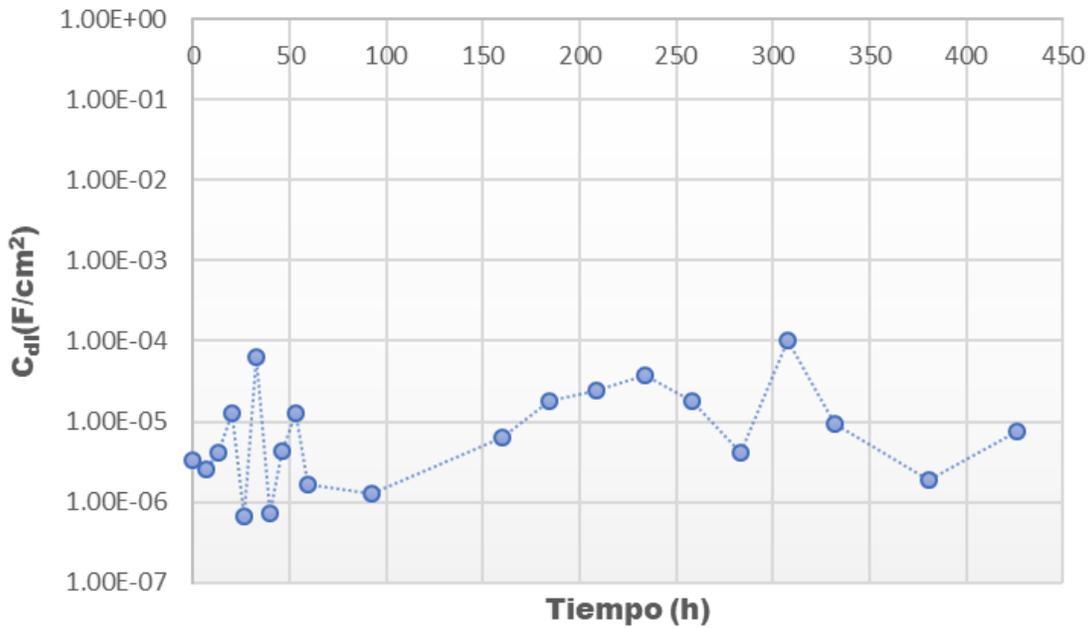


Figura 3.8.14. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 con paraloid + perezona (200 mg/m²) y la contaminación de cloruros.

A continuación, se muestra un comparativo de los valores de la capacitancia para las diferentes condiciones evaluadas con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844. En el sistema paraloid con la contaminación de Cl^- se muestran variaciones y por lo tanto se puede relacionar a que el óxido poroso protege, pero también el electrolito penetra, generando que inicie un nuevo ciclo.

Por otro lado, se observó que el sistema paraloid + perezona + Cl^- presentó una similitud con el sistema que solo contiene paraloid, indicando que la perezona está llevando a cabo un intercambio de iones Cl^- de tal forma que inhibe el efecto que tiene este ion.

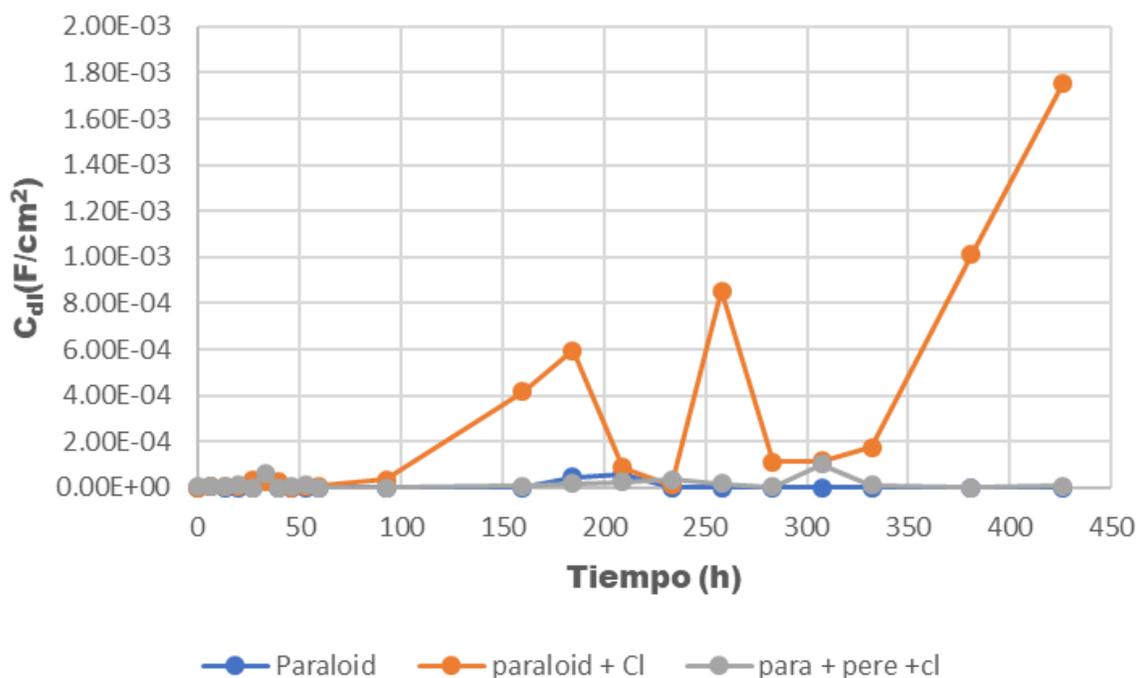


Figura 3.8.15. Variación de la capacitancia con respecto al tiempo de inmersión del bronce C844 del paraloid, con y sin inhibidor en la contaminación de cloruros con paraloid.

3.9 Microscopia de Infrarrojo (IR)

A continuación, se muestran los espectros de infrarrojo de la superficie metálica del bronce C844 con el paraloid B72 adicionando 200 mg/m² de perezona y sin inhibidor representados en la figura 3.9.1.

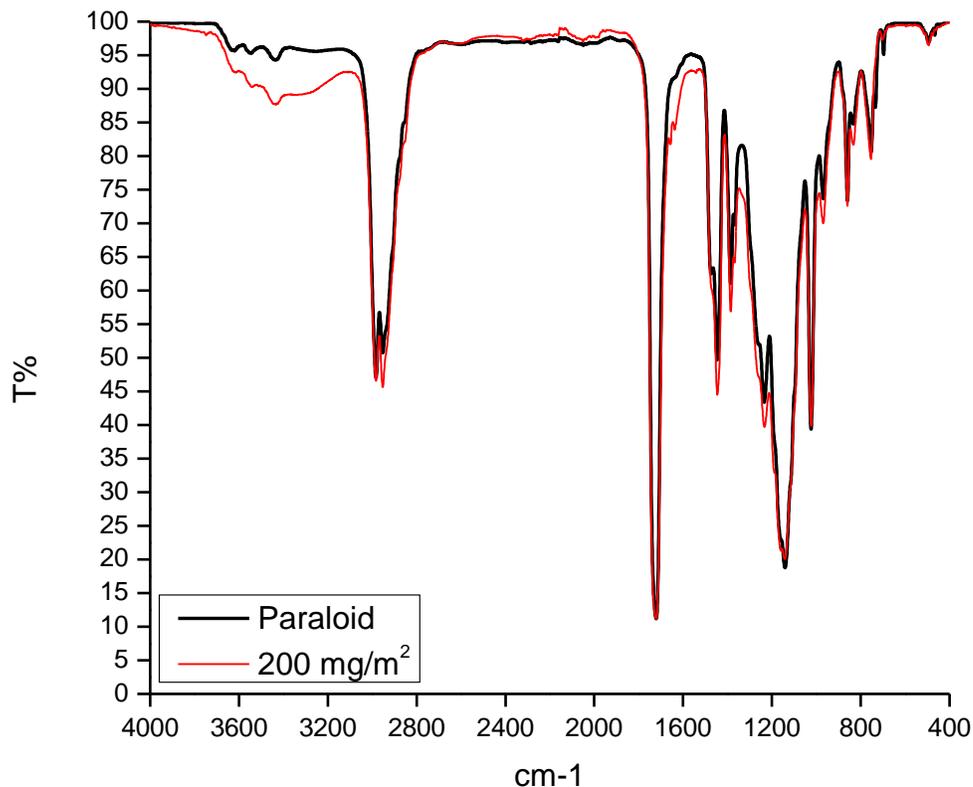


Figura 3.9.1. Espectro de infrarrojo de la superficie del bronce C844 con paraloid sin y con 200 mg/m² de perezona como inhibidor de corrosión.

El espectro de IR del paraloid-B72 en el bronce C844 sin inhibidor se encuentran las siguientes bandas de adsorción características al recubrimiento: de las vibraciones simétricas de CH₂ y CH₃ son: 2982.76 y 2952.44 cm⁻¹, vibraciones asimétricas de CH₂ a 1474.73 y 753.18 cm⁻¹ y una vibración de alargamiento de C=O a 1721.16 cm⁻¹.

En el espectro de IR con 200 mg/m² de perezona se muestran las siguientes bandas de adsorción: 1385.61, 1445.71 y 1637.31 cm⁻¹ correspondiente a la banda de C=C y una en 3200 cm⁻¹ correspondiente a un enlace C-OH, indicando que el grupo quinona de la estructura química de la perezona está adsorbida con el Paraloid en el bronce C844 [40].

Capítulo 4

Conclusiones

4.1 Conclusiones

- La concentración de perezona que presenta un mejor comportamiento para inhibir la corrosión del bronce con recubrimiento en un medio de cloruros, es de 200 mg/m².
- Se encontró que la protección depende del tiempo de inmersión del recubrimiento y de la concentración de perezona como resultado de la desorción de las moléculas orgánicas en el recubrimiento.
- Se demostró que 200 mg/m² de perezona + Paraloid B-72 como recubrimiento en el bronce C844 es adecuado para proteger la superficie metálica en presencia de cloruros como agente contaminante, con un tiempo de permanencia de película de 250 horas en inmersión continua.
- Se demostró que función de la perezona es inhibir el efecto de los iones cloruro que aceleran el deterioro del recubrimiento.

4.2 Referencias

- [1] <https://www.eea.csic.es/laac/investigacion-laac/conservacion-y-restauracion-del-patrimonio-historico-arquitectonico-y-arqueologico/> Consultado el 15 de agosto de 2019 a las 15:15 hrs.
- [2] D. Singh, C. A. Madhan K.M.A. Quraishi, Hexamethylenediamine functionalized glucose as a new and environmentally benign corrosion inhibitor for copper, *Chemical Engineering Research and Design*, 150 (2019) 99-115.
- [3] D. Singh Chauhan, M.A. Quraishi, C. Carrière, A. Seyeux, P. Marcus, A. Singh, Electrochemical, ToF-SIMS and computational studies of 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a novel corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl, *Journal of Molecular Liquids*, 289 (2019) 111113.
- [4] R. Farahati, A. Ghaffarinejad, S. Morteza, J. Rezania, H. Behzadi, Abbas Shockravi, Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *Progress in Organic Coatings*, 132 (2019) 417-428.
- [5] H.S. Gadow, Thoraya A. Farghaly, A.M. Eldesok, Experimental and theoretical investigations for some spiropyrazoles derivatives as corrosion inhibitors for copper in 2 M HNO₃ solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 294 (2019) 111614-111618.
- [6] R. Farahati, A. Ghaffarinejad, H. (Jafar) Rezania, S. Morteza, H. Behzadi, Sulfonated aromatic polyamide as water-soluble polymeric corrosion inhibitor of copper in HCl, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 578 (2019) 123626-123629.
- [7] ASM Metal HANDBOOK, Vol 2; *Properties and selection: non-ferrous alloys and special materials*. (1990) pp 759 - 785
- [8] ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys (2001). p.p. 6-15
- [9] A. Casimiro, (2016). Evaluación electroquímica de dos inhibidores de origen natural en la protección de bronce recubierto con paraloid (Tesis de pregrado).

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Ciudad Universitaria. CDMX

[10] J.R. Davis. Corrosion, Understanding the Basics. ASM International. (2002).

[11] S. Varvara, L. M. Muresan, K. Rahmouni, H. Takenouti, Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution, *Corrosion Science* 50 (2008) 2596–2604.

[12] E. Ntelia, L. Karapanagiotis, Superhydrophobic Paraloid B72, *Progress in Organic Coatings*, 139 (2020) 105224-105226.

[13] G. Mirocle, M. Francesco, M. Malagodi, S. A. Ruffolo, Consolidating properties of Regalrez 1126 and Paraloid B72 applied to Wood, *Journal of Cultural Heritage* 11 (2010) 304–308.

[14] C. Milanesi, F. Baldi, S. Borin, L. Brusetti, F. Ciampolini, F. Iacopini, M. Cresti, Deterioration of medieval painting in the chapel of the Holy Nail, Siena (Italy) partially treated with Paraloid B72, *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (2009) 844–850.

[15] <https://edgardozuccato.wordpress.com/2015/10/20/paraloid-y-su-uso-en-restauracion/> Consultado el 03 de marzo de 2019 a las 18:26 hrs.

[16] Mars G. F. Corrosion Engineering. (1986) McGraw-Hill pp 282-283

[17] Carmona. M.J. *Evaluación de la eficacia de inhibidores y películas protectoras sobre bronce arqueológico en atmósferas no controladas*. Universidad Politécnica de Valencia. (Trabajo Final de Máster 2017). Pp. 8-10

[18] <http://www.cimcool.ca/uploads/downloads/SeleccioneunInhibidordeCorrosion.pdf> Consultado el 20 de noviembre de 2019 a las 20:00 hrs.

[19] Rozalén. A.C. *Inhibición sobre cobre y sus aleaciones en atmósferas no controladas, análisis crítico del estado de la cuestión*. Universidad Politécnica de Valencia. (Trabajo Final de Máster 2016). Pp. 22, 29-30.

- [19] A. Espinoza-Vázquez, F. J. Rodríguez-Gómez, R. Mata, A. Madariaga-Mazón, D. Ángeles-Beltrán, Perezona as corrosion inhibitor for AISI 1018 steel immersed in NaCl saturated with CO₂, Journal of Solid State Electrochemistry, (2017), DOI 10.1007/s10008-017-3528-0.
- [20] F. Walls, M. Salmón, J. Padilla, J. Nathan, P. Romo, La estructura de la perezona. Journal Boletin Institute Quimic, Universidad Nacional Autónoma de Mexico, 17 (1965) 3-5.
- [21] G. Cuevas, La química de la perezona. Ciudad de México: Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. (2012)
- [22] M. E., Orazem. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Wiley and Sons Inc. (2008).
- [23] B., Evgenji. Impedance Spectroscopy, Theory and Applications. Wiley and Sons Inc. (2007).
- [24] J. Mendoza, Duran, R. & Genesca, J. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. pp 53 -92 (2001). Editorial UNAM
- [25] Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997
- [26] Sánchez, D. I., De luxan, P. Frías, M. "*La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo*". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. *Materiales de Construcción*, Vol 36, No 202 (1986). Pp. 1-3
- [27] http://www.lapaloma.com.mx/lapaloma_metalos/bronce.html Consultado el 13 de septiembre de 2019 a las 22:30 hrs.
- [28] Aguilar, Schafer Julio A. *Cobre y sus aleaciones*. 2013
- [29] Y. Li, S. Zhang, Q. Ding, D. Feng, B. Qin, L. Hua, The corrosion and lubrication properties of 2-Mercaptobenzothiazole functionalized ionic liquids for bronze, Tribology International 114 (2017) 121–131.

- [30] A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4654–4662.
- [31] E. Cano, D.M. Bastidas, V. Argyropoulos, S. Fajardo, A. Siatou, J.M. Bastidas, C. Degryny, Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural. *Journal Solid State Electrochemistry* 14, (2010) 453-457.
- [32] K. Rahmouni, H. Takenouti, N. Hajjaji, A. Srhiri, L. Robbiola, Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5206–5215.
- [33] M. Chellouli, D. Chebabe, A. Dermaj, H. Erramli, N. Bettach, N. Hajjaji, M.P. Casaletto, C. Cirrincione, A. Privitera, A. Srhiri, Corrosion inhibition of iron in acidic solution by a green formulation derived from *Nigella sativa* L., *Electrochimica Acta* 204 (2016) 50–59.
- [34] H. Hassairi, L. Bousselmi, S. Khosrof, E. Triki, Evaluation of the inhibitive effect of benzotriazole on archeological bronze in acidic medium, *Applied Physics A* 113 (2013) 923–931.
- [35] M. H. Wahdan. The synergistic inhibition effect and thermodynamic properties of 2-mercaptobenzimidazol and some selected cations as a mixed inhibitor for pickling of mild steel in acid solution. *Materials Chemistry Physics*, 49, 135 (1997).
- [36] J. Khodabakhshi, H. Mahdavi, F. Najafi, Investigation of viscoelastic and active corrosion protection properties of inhibitor modified silica nanoparticles/epoxy nanocomposite coatings on carbon steel. *Corrosion Science*, 147, 128 (2019).
- [37] R. Walker, Benzotriazole a Corrosion Inhibitor for Antiques. *Journal of Chemical Education*, 57 (11), 789 (1980).
- [38] H. Otmacic, T. Kosec, K. Marusic, A. Legat, *Electrochimica Acta*. 83, 28 (2012).
- [39] D. Colorado, D.M. Ortega, *Journal of Solid State Electrochemistry* 13(11), 1715 (2009).

[40]A. Espinoza, F.J. Rodríguez, R. Mata, A. Madariaga, D. Ángeles, Perezona as corrosion inhibitor for AISI 1018 steel immersed in NaCl saturated with CO₂, Journal of solid state Electrochemistry 21 (2017) 1687-1697.

Anexos

Participación en Congreso



Sociedad Química de México, A. C.

“La química nos une”

otorga la presente

Constancia

a

Araceli Espinoza Vázquez, Alán David Zúñiga Cruz,
Francisco Javier Rodríguez Gómez.

por su participación presentando el
Trabajo Profesional en Modalidad Cartel titulado

“Inhibición de la corrosión de bronce contaminado con cloruros, con paraloid B72 y adiciones de perezona”.

54° Congreso Mexicano de Química
38° Congreso Nacional de Educación Química
Del 30 de septiembre al 3 de octubre
Complejo Cultural Universitario, BUAP
Pue., Puebla, México.


Dr. Ignacio González Martínez
Presidente de congresos
Sociedad Química de México, A.C.


Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez
Director, Facultad de Ciencias Químicas
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

